



FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

Departamento de Biología Molecular e Ingeniería Bioquímica

TESIS DOCTORAL

Aplicación de tecnologías avanzadas de oxidación en el tratamiento de las aguas residuales de la industria oleícola

Cristina Agabo García

Sevilla, 2018





FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

Departamento de Biología Molecular e Ingeniería Bioquímica

TESIS DOCTORAL

Aplicación de tecnologías avanzadas de oxidación en el tratamiento de las aguas residuales de la industria oleícola

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor por la Universidad Pablo de Olavide bajo la dirección del profesor Dr. Gassan Hodaifa Meri.

Aspirante al Grado de Doctor

Director de la Memoria

Fdo. Cristina Agabo García

Fdo. Gassan Hodaifa Meri

Sevilla, 2018

GASSAN HODAIFA MERI, Profesor Titular de Universidad en el Departamento de Biología Molecular e Ingeniería Bioquímica.

CERTIFICA: Que el presente trabajo sobre *“Aplicación de tecnologías avanzadas de oxidación en el tratamiento de las aguas residuales de la industria oleícola”* ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento, en la Facultad de Ciencias Experimentales, bajo mi dirección, por D^a. Cristina Agabo García para optar al grado de Doctor por la Universidad Pablo de Olavide, dentro del Programa de Doctorado “Biotecnología, Ingeniería y Tecnología Química”.

Sevilla, Septiembre de 2018

DIRECTOR DE LA MEMORIA

Fdo.: Gassan Hodaifa Meri

Agradecer a la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía y al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión del Proyecto de Excelencia “APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS DE LAVADO DE ACEITE Y ACEITUNAS, AGR-7092” y al Dr. Gassan Hodaiifa Meri del departamento de Ingeniería Química de la Universidad Pablo de Olavide por hacerlo posible. Gracias por tu afán de transmitir tu sabiduría y tu técnica.

Así mismo me gustaría agradecer a todo el personal de la Universidad. A los profesores de la Universidad Pablo de Olavide por despertar en mí en interés por la ciencia. A los profesores que me han guiado en diferentes procedimientos durante la Tesis: Dr. Guillermo Repetto y Dr. Nishit Verma por regalarme su conocimiento y poner atención en mi formación.



“Fue el tiempo que pasaste con tu rosa lo que la hizo tan importante”

El principito

Lo más valioso que alguien puede darte es su TIEMPO. Es algo irremplazable, único y por tanto valiosísimo. Por ello quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han dedicado parte de su tesoro temporal en mí:

En primer lugar por ser los más importantes, a mi familia.

A mis padres, porque a pesar de que mi madre hoy no pueda estar aquí, de ambos me llevo su plena confianza en mí, dado el enorme tiempo de sus vidas que han empleado en mi educación, formación y felicidad. Gracias por tanto amor.

A “las Agabo” por ser los otros dos pilares firmes que no se derrumban ante cualquier dificultad. Gracias por ser base sólida de mi felicidad.

Al resto de mi familia por dar siempre sin esperar nada a cambio. Nada puede definir mejor el concepto de familia que eso. Gracias por estar siempre ahí.

A los miércoles sin postre por darme succulentos motivos para volver a casa a estar con la familia.

A mi espartero por cruzarte de nuevo en mi camino y regalarme una nueva familia. A su familia por aprender a quererme y a mi hijo por crear en mí una ilusión plena. Gracias por los cambios que me han mantenido viva.

Al ladrón de naranjas y su séquito de químicos por haberme integrado en sus desayunos compartidos y cenas como si fuera una más del departamento.

Al chico de los gusanos por hacer de técnico en la medición del pH de mis lágrimas, por su sofisticado sentido del humor, la entrega en cada momento necesario y su compañía en la soledad del 47.

A las descarriadas biotecnólogas (tirando más para ingenieras) adictas al té. A ellas les debo gran parte del tiempo de calidad pasado en el laboratorio. Gracias por vuestra actitud positiva, alegría y jovialidad, por vuestro más sincero apoyo, confianza y compañerismo, amabilidad y humildad, por vuestra inteligencia y habilidad. Sin vosotras de verdad de verdad que no hubiese sido lo mismo. Gracias por hacerme llorar de risa día a día. No cambiéis nunca de número de móvil.

A los minions que han pasado por nuestro laboratorio. Todos habéis aportado vuestro tiempo y colaboración. Me habéis enseñado a ser guía y me habéis aportado vuestras ganas de aprender y mejorar.

A mis compañeros de India por ser ejemplo de superación, cual investigadores, con la dificultad que conlleva su país. Gracias por acogerme como una “Kanpuriana” más, por todo lo aprendido y por su amabilidad. Además, debo dar las gracias a la Unión europea y al proyecto TECO por darme la oportunidad de hacer una estancia en el país de las mil caras. Gracias India por tu magia.

A mis ángeles de Charlie y demás supermujeres de alrededor por ser siempre mi apoyo y mis recuerdos felices y a esos amigos que siempre perduran pase lo que pase. Gracias por vuestra sincera amistad.

A muchas buenas personas que han pasado por mi vida antes y durante la Tesis: del máster, de la carrera, de mi instituto, de Jerez, de Sevilla, de la India, de Alemania, compañeros de piso y de residencia, compañeros de juerga, compañeros de trabajo, compañeros Scouts... TODOS FORMÁIS PARTE VALIOSA DE MIS RECUERDOS Y MI VIDA. GRACIAS.

ÍNDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT	1
2. INTRODUCCIÓN	11
2.1. IMPORTANCIA DE LA INDUSTRIA OLEÍCOLA	13
2.2. ACEITE DE OLIVA	15
2.3. PROCESO DE PRODUCCIÓN	17
2.3.1. Recolección y transporte del fruto	18
2.3.2. Recepción y acondicionamiento del fruto	18
2.3.3. Molienda	19
2.3.4. Batido	20
2.3.5. Separación del aceite de oliva	20
2.4. APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS GENERADOS	25
2.4.1. Residuos sólidos	25
2.4.1.1. Producción y recuperación del aceite de oliva residual	25
2.4.1.2. Compostaje	26
2.4.1.3. Producción de energía	27
2.4.1.4. Producción de compuestos bioactivos	27
2.4.1.5. Producción de productos alimenticios	28
2.4.2. Residuos líquidos	28
2.4.2.1. Balsas de evaporación	30
2.4.2.2. Recuperación de los compuestos de interés	30
2.4.2.3. Decantación	31
2.4.2.4. Fertirrigación	31
2.4.2.5. Tratamiento de las aguas residuales	31
2.5. LEGISLACIÓN VIGENTE SOBRE LA CALIDAD DE LAS AGUAS RESIDUALES Y SU CONTROL	33
2.5.1. Legislación europea	33
2.5.1.1. Directiva Marco 2000/60/CEE	33
2.5.1.2. Directiva 96/61/CE	34
2.5.2. Legislación española	35
2.5.2.1. RD Ley 11/1995 y RD 509/1996: Normas aplicables al tratamiento de Aguas residuales urbanas	35
2.5.2.2. Ley de Aguas 1/2001	37
2.5.2.3. El Reglamento del Dominio Público Hidráulico	38
2.5.2.4. Ley 16/2002	41
2.5.2.5. Real Decreto 1620/2007	41
2.5.2.6. Ley 22/2011	41
2.5.2.7. Real Decreto 817/2015	43

2.5.3.	Legislación autonómica/local	44
2.5.4.	Reutilización de aguas residuales en riego	45
2.6.	TECNOLOGÍAS PROPUESTAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS	47
2.6.1.	Tratamiento primario	47
2.6.2.	Tratamiento secundario	50
2.6.2.1.	Tratamientos convencionales en biorreactores	50
2.6.2.2.	Humedales	51
2.6.2.3.	Tecnologías de membranas	52
2.7.	PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)	55
2.7.1.	Reacciones participantes	56
2.7.1.1.	Adición de grupos hidroxilo	56
2.7.1.2.	Abstracción del hidrógeno	56
2.7.1.3.	Transferencia de electrones	57
2.7.1.4.	Fotooxidación	57
2.7.2.	Tratamiento con luz ultravioleta	58
2.7.3.	Ozonización	62
2.7.4.	Oxidación con aire húmedo	64
2.7.5.	H ₂ O ₂ como agente oxidante	65
2.7.6.	Factores que afectan a la reacción de foto-Fenton	67
2.7.6.1.	pH	67
2.7.6.2.	Concentración de H ₂ O ₂	68
2.7.6.3.	Efecto del catalizador	68
2.7.6.4.	Temperatura	70
2.7.6.5.	Luz ultravioleta	70
2.8.	APLICACIÓN DE LOS PAOs A LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARA	73
2.9.	BIBLIOGRAFÍA	77
3.	OBJETIVOS/OBJETIVES	105
4.	MATERIALES Y MÉTODOS	111
4.1.	MATERIALES	113
4.1.1.	Reactivos químicos	113
4.1.2.	Floculantes y coagulantes	116
4.1.3.	Otros materiales	116
4.2.	TOMA DE MUESTRAS	117
4.3.	INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	119

4.4. METODOLOGÍA	121
4.4.1. Oxidación química avanzada	121
4.4.2. Coagulación/Floculación	122
4.4.3. Filtración	122
4.5. MÉTODOS ANALÍTICOS	123
4.5.1. Medida de pH y otros iones	123
4.5.2. Conductividad eléctrica	123
4.5.3. Turbidez	123
4.5.4. Sólidos y cenizas	124
4.5.5. Oxígeno disuelto (OD)	124
4.5.6. Demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅)	125
4.5.7. Demanda química de oxígeno	125
4.5.8. Determinación de especies de carbono y nitrógeno	126
4.5.9. Compuestos fenólicos totales	126
4.5.10. Materia grasa	127
4.5.11. Hierro total	127
4.5.12. Cloruros	127
4.5.13. Sulfatos	127
4.5.14. Metales pesados	128
4.5.15. Peróxido de hidrógeno residual	128
4.5.16. Estudio de toxicidad	128
4.6. BIBLIOGRAFÍA	131
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	135
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARA	137
5.2. EXPERIMENTOS CONTROL	145
5.3. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA	165
5.3.1. Elección del catalizador	166
5.3.1.1. FeCl ₃	166
5.3.1.2. Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O	175
5.3.1.3. FeO ₄ S·7H ₂ O	181
5.3.1.4. Cl ₃ FeO ₁₂ ·H ₂ O	187
5.3.2. Optimización de las condiciones de operación del sistema UV/H ₂ O ₂ /FeCl ₃	193
5.3.2.1. Efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno	193
5.3.2.2. Influencia de la concentración del catalizador	197
5.3.2.3. Efecto de la carga orgánica inicial del agua residual	202
5.3.2.4. Influencia de la lámpara UV comercial utilizada	204

5.3.2.5.	Influencia de la temperatura de operación	208
5.3.2.6.	Cambio de escala e influencia de la potencia aplicada	212
5.4.	SEPARACIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO (POST-FOTOOXIDACIÓN)	214
6.	INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS	237
6.1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARA	239
6.1.1.	Relación TOC vs. DQO	242
6.1.2.	Relación TOC vs. CFTs	245
6.1.3.	Relación TOC vs. IC	248
6.1.4.	Relación TOC vs. TN	251
6.1.5.	Preparación de mezclas de ARA	254
6.1.6.	Bibliografía	256
6.2.	EXPERIMENTOS CONTROL	257
6.2.1.	Fotólisis por luz UV	257
6.2.1.1.	Efecto de la carga orgánica inicial	259
6.2.1.2.	Influencia de la agitación mecánica	260
6.2.1.3.	Efecto del pH	261
6.2.1.4.	Influencia de la aireación	263
6.2.2.	Sistema UV/H ₂ O ₂	264
6.2.2.1.	Influencia de la concentración inicial de la disolución H ₂ O ₂ añadida	264
6.2.2.2.	Efecto de diferentes estequiometrias de reacción (H ₂ O ₂ -DQO)	268
6.2.2.3.	Comparación entre los diferentes sistemas de oxidación UV/H ₂ O ₂ vs. UV ó H ₂ O ₂	270
6.2.3.	El sistema UV/aire/H ₂ O ₂	272
6.2.4.	Análisis de toxicidad	272
6.2.5.	Bibliografía	273
6.3.	CATÁLISIS HOMOGÉNEA	277
6.3.1.	Elección del catalizador	277
6.3.1.1.	Comparativa entre la reacción de Fenton y foto-Fenton	283
6.3.2.	Optimización del sistema UV/H ₂ O ₂ /FeCl ₃	285
6.3.2.1.	Concentración óptima del oxidante (H ₂ O ₂)	285
6.3.2.2.	Influencia del catalizador	292
6.3.2.3.	Influencia de la temperatura	298
6.3.2.4.	Efecto de la carga orgánica inicial	302
6.3.2.5.	Influencia de la lámpara de luz UV utilizada	307
6.3.2.6.	Escalado del sistema de foto-Fenton	314
6.3.3.	Bibliografía	320
6.4.	POST OXIDACIÓN	325

6.4.1. Neutralización y sedimentación natural.....	325
6.4.2. Sedimentación forzada.....	328
6.4.3. Filtración.....	337
6.4.4. BIBLIOGRAFÍA.....	351
7. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS.....	353
8. ANEXOS.....	367

1. RESUMEN/ABSTRACT

RESUMEN

Esta Tesis Doctoral, se ha llevado a cabo en los laboratorios del Área de Ingeniería Química del Departamento de Biología Molecular e Ingeniería Bioquímica, de la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla. Este trabajo de investigación ha estudiado la aplicación de algunas de las “Tecnologías Avanzadas de Oxidación” en el tratamiento de las aguas residuales generadas por la industria del aceite de oliva.

La producción del aceite de oliva genera un elevado volumen de aguas residuales en las almazaras (ARAs). Dichas aguas residuales, se caracterizan por su alta carga contaminante que varía en función del proceso utilizado en la elaboración del aceite de oliva. En este sentido, existen procesos continuos (por centrifugación) y discontinuos (de prensa). Actualmente, España es el primer productor de aceite de oliva a nivel mundial, y en casi todas sus almazaras se utiliza el proceso continuo que cuenta con una centrífuga horizontal ‘Decanter’ de dos salidas, una para el aceite de oliva y la otra para la fase sólida (alperujo). Concretamente, en este proceso las ARA se generan durante las operaciones del lavado de las aceitunas (aguas de lavado de aceitunas) y durante el lavado del aceite de oliva en las centrífugas verticales (aguas de lavado de aceite). Las ARA se caracterizan por poseer un pH ligeramente ácido y una elevada carga orgánica que cuenta con una fracción de compuestos fenólicos (CF) inhibidores del crecimiento microbiano. Debido a estas características, estas aguas no pueden ser reutilizadas en el propio proceso u otros procesos, ni vertidas a los cauces públicos y tampoco está permitido su uso de forma directa en el riego. Por todo ello, la solución a esta situación hasta el momento se ha basado en la gestión de dichas ARA acumulándolas en balsas de poca profundidad con el objetivo de su evaporación durante los meses de verano. Aunque en los últimos años, se han observado varios intentos de dar una solución a estas aguas residuales pero sin éxito. Una adecuada respuesta a este problema medioambiental, sería encontrar una solución definitiva, basada en una tecnología sencilla capaz de dar respuesta a las posibles fluctuaciones en la composición bioquímica de estas aguas, garantizando un tratamiento donde el agua resultante puede optar a ser aprovechada y reutilizada de forma que garantice la economía circular del proceso. En otras palabras, ofrecer una solución que permita diferentes grados de degradación, de forma que el agua final pueda ser aprovechada según la necesidad de cada almazara (riego, reutilización o vertido).

Durante la revisión bibliográfica llevada a cabo, se han encontrado diferentes propuestas para el tratamiento de las ARA. En este sentido, cabe mencionar los procesos basados en operaciones de coagulación y floculación, reducción biológica (aerobia y anaerobia) y filtraciones por membranas (micro-, ultra- y nano-filtración además de la ósmosis inversa). Independientemente del coste económico que implica el uso de cualquiera de estos procedimientos. Estas propuestas muestran debilidades técnicas ya que las dos primeras no permiten alcanzar niveles suficientes en cuanto a la calidad del agua final aparte de los problemas operativos de estos procedimientos. En cuanto a la tercera propuesta, las tecnologías de membranas se caracterizan por el fraccionamiento del efluente líquido sin llevar a cabo una eliminación estructural de la materia orgánica causante de la contaminación. Es decir, desplazan el problema (generando rechazos en forma de residuo sólido) con bajos caudales de permeado (agua tratada), sin olvidar el principal problema de estas técnicas que es el ‘fouling’ que pueden causar las ARAs en las membranas utilizadas.

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación que han sido utilizadas en la remediación y destoxificación de las aguas, en especial las industriales y normalmente en pequeña y mediana escala, pueden ser utilizadas

solas, combinadas entre ellas o con otros métodos convencionales. Estas tecnologías se basan en procesos físico-químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes transformándolos en dióxido de carbono, agua y otros posibles subproductos más simples.

Una de estas tecnologías, concretamente, la reacción de Fenton ha sido utilizada previamente por nuestro grupo de investigación para el tratamiento de las aguas de lavado de aceite y aceitunas con resultados satisfactorios. En este caso, se ha podido producir aguas para el riego a partir de ARA con una carga orgánica inicial de 3 g DQO/L, empleando un proceso formado por un reactor de oxidación, tanque de neutralización, decantador para la floculación-sedimentación y un sistema de filtración formado por tres filtros en serie con rellenos de arena, arena y hueso de aceitunas. El tiempo de retención hidráulica en el reactor de oxidación ha sido de 3 a 4 h.

En este trabajo, se ha continuado con la labor investigadora con el fin de conseguir agua final tratada con una calidad superior, que permite el cierre del ciclo de agua en la almazara con la reutilización del agua final resultante en el propio proceso (obtención de agua con calidad potable en los mejores casos), en el riego o en otros procesos sin necesidad de ampliar notablemente el proceso e incrementar los costes del tratamiento.

Para lograr los objetivos mencionados anteriormente, en primer lugar, se ha estudiado la situación actual de las aguas residuales de las almazaras. De hecho, se han tomado muestras de aguas de lavado de aceite y aceitunas de diferentes provincias de la Comunidad Autónoma de Andalucía. En cada una de las muestras se ha caracterizado el máximo número posible de los parámetros que determinan la calidad de las ARA.

En segundo lugar, se ha propuesto un proceso de tratamiento formado por las siguientes operaciones:

- Oxidación química.
- Neutralización.
- Floculación-sedimentación.
- Filtración.

Cada una de estas operaciones, ha sido analizada con muchos detalles con el objetivo de optimizarlas. Para la elección del mejor sistema de oxidación química, se han llevado a cabo distintas series experimentales utilizando diferentes sistemas de oxidación (Peróxido de hidrógeno ' H_2O_2 ' solo, Luz ultravioleta artificial 'UV' sola, Peróxido de hidrógeno/aire, UV/aire y peróxido de hidrógeno/catalizador/UV).

Durante cada oxidación química, se han llevado a cabo diferentes series experimentales donde se han ido cambiando las variables de operación: carga orgánica inicial de las ARA, dosis inicial del oxidante, cantidad y tipo del catalizador, tipo de lámpara utilizada, temperatura y volumen de trabajo dentro del reactor. Se ha llevado a cabo una comparativa entre los diferentes sistemas de oxidación química utilizados. Se ha determinado la variación en la calidad de las ARA durante la reacción química y al final de la oxidación química. Por último, se han establecido las mejores condiciones de operación.

Los porcentajes más altos de reducción en la carga orgánica, en base a la demanda química de oxígeno (DQO), carbono total (TC), carbono orgánico total (TOC) y compuestos fenólicos totales (CFTs) del ARA, se han registrado al emplear concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno iguales a 5% y 10% (p/v). Entre los diferentes catalizadores (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$) ensayados, el FeCl_3 ha sido el mejor, debido a su bajo precio y su alta eficacia a la hora de llevar a cabo la oxidación química. En este sentido, en base a la DQO, TOC, nitrógeno total (TN) y CFTs se han registrado los siguientes porcentajes de degradación para FeCl_3 (74,5%; 57,9%; 51,5% y 72,1%), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (62,2%; 52,0%; 47,7% y 34,8%), $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (63,6%; 57,4%; 53,0% y 59,9%) y $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (33,2%; 44,5%; 47,1% y 70,5%), respectivamente. Estos resultados, se han obtenido al utilizar las siguientes condiciones comunes de operación: $\text{pH} = 3$, $T = 20^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 150 rpm y la relación $[\text{catalizador}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03$.

La degradación de la materia orgánica, utilizando el sistema de foto-Fenton ($\text{UV}/\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), aumenta con el incremento de la concentración del catalizador hasta concentraciones iguales a 2,5 g/L para luego disminuir. Los porcentajes de degradación a 2,5 g/L de catalizador han sido 93% para el TOC y para la DQO y 94% para CFTs. Así mismo, el incremento de la dosis del oxidante en el sistema de foto-Fenton mejora la degradación global de la materia orgánica. La máxima degradación global, en el rango estudiado, se ha alcanzado al utilizar una dosis de peróxido de hidrógeno igual a 20 g/L (160% de la estequiometría de la reacción).

El incremento del volumen de trabajo y la temperatura (en el rango de temperaturas ensayadas) han registrado un cambio poco sustancial en la degradación global de la materia orgánica.

El uso de diferentes lámparas comerciales de luz ultravioleta, tipo estándar, Z1, Z2 y Z3, que cuentan con perfiles de emisiones diferentes para cada una de ellas, ha mostrado una influencia despreciable en la degradación global de las ARAs.

En general, el uso individual de los distintos sistemas de oxidación química utilizados no es suficiente para lograr una eliminación de la materia orgánica de las ARAs que permita el aprovechamiento de dichas aguas (en riego, vertido o reutilización).

El uso del sistema de foto-Fenton para el tratamiento de las ARAs con carga orgánica media y alta ($\text{DQO} > 3 \text{ g O}_2/\text{L}$) implica la necesidad de incluir en el proceso diferentes operaciones tales como neutralización, sedimentación asistida y filtración.

Se ha estudiado la influencia del pH de neutralización ($\text{pH} = 6-9$) en las operaciones de sedimentación natural (por gravedad) y asistida (por coagulación o floculación). En este sentido, como coagulantes inorgánicos se han ensayado la Bentonita y la Esmectita y como floculantes orgánicos se han estudiado Flocudex Cs-51, Nalco 9913 y Nalco GR-204. En todos los experimentos (incluso en la sedimentación natural) se han alcanzado porcentajes de eliminación del hierro total superiores al 90% con un volumen de clarificado del orden del 80-85% del ARA tratada en las mejores condiciones.

La operación de filtración se ha llevado a cabo en una columna de filtración. Los cuerpos de filtración utilizados han sido arena de piscina comercial, huesos de aceitunas y arena de piscina comercial+2% de

carbón activo. En esta columna de filtración se han llevado a cabo operaciones de filtraciones individuales y consecutivas.

El proceso global de tratamiento formado por oxidación química (foto-Fenton), sedimentación asistida (con Bentonita o por floculantes) y una sola filtración con un lecho de arena de piscina comercial ha mostrado que para ARAs con una carga orgánica inicial de 6-8 g O₂/L (carga orgánica media alta) determina los siguientes valores en el agua final tratada DQO < 100 mg O₂/L, CFTs < 2 mg/L y turbidez < 10 FTU.

En el caso de ARAs con una carga orgánica inicial alta de 16 a 17 g O₂/L y foto-degradada en un reactor de 10 L de capacidad, es necesario el empleo de una segunda lámpara de luz ultravioleta, una floculación con Flocudex Cs-51 y una columna de filtración con un relleno formado por una mezcla de arena de piscina comercial más el 2% de carbón activo para alcanzar los mismos parámetros de calidad del agua final tratada, logrados en el tratamiento de ARAs con una carga inicial media alta de 6-8 g O₂/L.

Los valores registrados anteriormente en las aguas tratadas se encuentran dentro de los valores máximos permitidos para:

- El vertidos de aguas residuales industriales al alcantarillado en la provincia de Jaén (máxima productora de aceite de oliva en España) cuyos límites de vertidos máximo son DQO < 1550 mg O₂/L y CFTs < 2 mg/L.
- Para la reutilización de las aguas en usos agrícolas según el Real Decreto 1620/2007 (turbidez < 10 FTU).
- Podrían ser vertidas al dominio público hidráulico según el Real Decreto 849/1986 (Reglamento del Dominio Público Hidráulico, RDPH) ya que el agua tratada debe tener una DQO < 500 mg O₂/L y los CFTs < 1 mg/L, sólo las ARAs sometidas a un proceso de tratamiento formado por una foto-oxidación, floculación y filtración utilizando como relleno una mezcla de arena de piscina comercial y el 2% de carbón activo.

En general, los ensayos de toxicidad llevados a cabo con *D. magna* demuestran que la toxicidad de las aguas aumentó tras la oxidación química LC50 = 78-85% (para las aguas oxidadas) frente al LC50 = 100% (para las ARAs crudas). Hecho debido a la generación de algunos compuestos tóxicos como resultado de la oxidación química o a las elevadas concentraciones iónicas de cloruros y hierro registradas con la adición del catalizador. Sin embargo, la sedimentación asistida y la filtración contribuyen a la reducción de la toxicidad hasta los niveles iniciales, no sólo por la reducción de la materia orgánica sino por la eliminación de las especies iónicas de hierro y cloruros.

Finalmente, cabe mencionar la alta eficiencia del proceso de tratamiento presentado para las ARAs, ya que la reacción de foto-Fenton reduce el tiempo de oxidación dentro del reactor de 3 a 4 h (caso de un proceso con el sistema Fenton) a menos de 15 min (caso del sistema de foto-Fenton). Hecho que implica reducción en el tamaño del reactor de oxidación, alta productividad en el agua tratada y reducción en los costes de operación. Por otra parte, no se puede olvidar la necesidad de una legislación común tanto a nivel nacional como internacional, sea para el vertido como para la reutilización de las aguas residuales industriales y en especial las de las almazaras tras ser tratadas.

ABSTRACT

This Doctoral Thesis has been developed in the Laboratories of Chemical Engineering Area from the University of Pablo de Olavide, Seville (Spain). This research has studied the application of some Advanced Oxidation Technologies in the treatment of olive oil mill wastewater (OMW).

Olive oil production generates high volume of OMW in the mills. This OMW is characterized by high polluted organic matter which vary according to olive oil process used in the olive oil production. In this sense, there are continuous (by centrifugation) and discontinuous (by press) processes. Currently, Spain is the main worldwide olive oil producer. The majority of the mills in Spain use continuous process with a horizontal centrifuge 'Decanter' with two exits, one for liquid phase (olive oil) and the second for the solid phase (pomace or alperujo in Spanish). Specifically in this process, the OMW is generated in the machines of olives washing and in the vertical centrifuges during the olive oil washing. OMW is characterized by having an acidic pH and high organic load with a fraction of phenolic compounds (PhCs) that act as inhibitor of microbial growth. Due to these characteristics, OMW can not be reused in the process itself or in other processes, nor be discharged directly to public waterways or to reuse in irrigation. Presently, the solution of this situation has been based on the management of this OMW by its accumulation in evaporation rafts with little depth to being evaporated during summer months. Although in the latest years, it has been observed several attempts to solve this environmental problem but unsuccessfully. A possible solution to the issue under discussion is based in find a simple, low cost, high-impact technology able to treat this OMW regardless of the possible fluctuations in the biochemical composition of this OMW at the entrance of the treatment process (as definitive solution). In this sense, the process must guarantee that the resulting water can be reused in a way that ensures the circular economy of the process. In other words, offer a solution that allows different degrees of degradation, so that the final water can be used according to the need of each mill (irrigation, reuse or discharge).

According to bibliography review, some proposed treatments have been suggested such as assisted sedimentation (coagulation/flocculation), biological treatment (aerobic and anaerobic) and membrane technologies (micro-, ultra-, nanofiltration and reverse osmosis). Regardless of the economic cost, these techniques show technical weaknesses due to not only the lack of resulted water quality but also derived from operational drawbacks. In addition, In the case of membrane technologies are characterized by the fractionation of the effluent without any substantial degradation of organic matter present in OMW. In other words, they displace the problem by generating rejects in form of wet solid and low permeate flows as treated water. Without forgetting the main problem of these techniques that is the 'fouling' that OMW can cause in the membranes used.

Advanced Oxidation Technologies (AOTs) have been used in the remediation and detoxification of water, especially for industrial wastewater at small and medium scale. These can be used alone, combined with each other or with other conventional methods. These technologies are based on physical-chemical processes capable to produce a profound change in the chemical structure of pollutants, transforming them into carbon dioxide, water and other possible simpler byproducts.

Fenton reaction is one of these AOTs and our Research Group for OMW treatment has previously used it with successful results. In that experience, the final treated water obtained were suitable for irrigation

application, but in that case it had a starting point from crude OMW with initial COD value equal a 3 g O₂/L. The whole process include an chemical oxidation reactor, a neutralization tank, a settling tank and a filtration system formed by three filter in series with filters filled with sand, sand and olive stones. The hydraulic retention time used in the oxidation reactor was 3 to 4 h.

In this work, it has been continued with the research line in order to obtain a high-quality final treated water. This fact allows the closure of the water cycle in the mill with the reuse of the final treated water in the process itself (by obtaining treated water with quality similar to drinking water quality in the best of cases), irrigation or other processes, without the necessity to significantly expand the treatment process and increase the costs.

In order to achieve the objectives mentioned above, first, the current situation of OMW has been studied. In fact, samples of olives and olive-oil washing wastewaters from different provinces of the Autonomous Community of Andalusia have been taken. Each one of these samples has been characterized by determining the maximum possible number of parameters that determine the quality of the OMWs.

Second, a complete wastewater treatment process with the following operations was proposed:

- Chemical oxidation
- Neutralization
- Flocculation-sedimentation.
- Filtration.

Each of these operations has been studied in detail in order to be optimized. To select the best chemical oxidation system to be used, different experimental series were developed (as hydrogen peroxide 'H₂O₂' alone, artificial photolysis, H₂O₂/air, UV/air and H₂O₂/catalyst/UV).

During each chemical oxidation, different experimental series have been carried out where the operational variables have been changed: initial organic load of OMW, initial dose of oxidant, quantity and type of catalyst, type of UV-lamp, temperature and work volume of reactor. A comparison was made among the different chemical oxidation systems used. The variation in the quality of the OMW during and at the end of the chemical oxidation has been determined. Finally, the best operating conditions have been established.

The highest removal percentages of organic matter, in terms of chemical oxygen demand (COD), total carbon (TC), total organic carbon (TOC) and total phenolic compounds (TPCs), have been registered when the initial hydrogen peroxide concentrations equal to 5% and 10% (p/v). Among catalysts used (FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃·H₂O, FeO₄S·7H₂O and Cl₃FeO₁₂·H₂O), FeCl₃ was the best because its low cost as well as its high efficiency. In this sense, based on COD, TOC, total nitrogen (TN) and TPCs, the following degradation percentages have been registered for FeCl₃ (74.5%, 57.9%, 51.5% and 72.1%), for Fe₂(SO₄)₃·H₂O (62.2%, 52.0%, 47.7% and 34.8%), for FeO₄S·7H₂O (63.6%, 57.4%, 53.0% and 59.9%) and for Cl₃FeO₁₂·H₂O (33.2%, 44.5%, 47.1% and 70.5%), respectively. These results have been obtained by using the following common operating conditions: pH = 3, T = 20 °C, agitation rate = 150 rpm and [catalyst]/[H₂O₂] ratio = 0.03.

Organic matter degradation of OMW by photo-Fenton system ($\text{UV/FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) augment with the increase of catalyst concentration until 2.5 g/L, and then decreased. At catalyst concentration, equal to 2.5 g/L, the removal percentages for TOC and COD were 93% and 94% for TPCs. Likewise, the increase of the oxidant dose in the photo-Fenton system improved the global degradation of organic matter. Moreover, the maximum global degradation, in the range studied, has been achieved by using a dose of hydrogen peroxide equal to 20 g/L (160% of the stoichiometry of the reaction).

The global degradation of organic matter of OMW has registered a little substantial change when the work volume of the reactor and the temperature (in the range of temperatures studied) were increased.

A negligible global degradation of organic matter of OMW was registered by using 'standard, Z1, Z2 and Z3' commercial UV-lamps with different emission profiles.

In general, the individual use of the different chemical oxidation systems is not enough to achieve sufficient removal of organic matter of OMW, which allows the reuse or discharge the final treated waters obtained.

The treatment of OMW with medium and high organic load ($\text{COD} > 3 \text{ g O}_2/\text{L}$) by photo-Fenton system implies the necessity to include other operation units in the process such as neutralization, assisted sedimentation and filtration.

The influence of the pH of neutralization ($\text{pH} = 6-9$) on the natural (separation by gravity) and assisted settling (by coagulation or flocculation) has been studied. In this sense, Bentonite and Smectite have been tested as inorganic coagulants and Flocudex Cs-51, Nalco 9913 and Nalco GR-204 have been studied as organic flocculants. In all the experiments (including natural sedimentation), it was achieved a total iron removal percentages higher than 90% with a clarification water volume of the order of 80-85% of the initial treated OMW (under the best conditions).

Filtration operation was developed in a fixed-bed column. The filling of the column was commercial sand, olive stones or mixture of sand plus 2% of activated carbon. In this column, individual and sequential filtration operations occurred.

In the case, of crude OMW with an initial organic load of 6-8 g O_2/L (medium and high organic load). The overall treatment process formed by chemical oxidation (photo-Fenton), assisted sedimentation (with Bentonite and flocculants) and a single filtration column (commercial sand filler was used) showed final treated water with the following values: $\text{COD} < 100 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $\text{CFTs} < 2 \text{ mg/L}$ and turbidity $< 10 \text{ FTU}$.

To achieve the previous quality parameters on the final treated water for crude OMW with 16 to 17 g O_2/L (high initial organic load) the utilization of a photo-reactor with 10 L capacity and two UV-lamp in the reactor is obligated. The overall treatment process, for this organic load, is formed by photo-Fenton system, flocculation (with Flocudex Cs-51) and filtration using a fixed bed column formed by a mixture of commercial sand plus 2% activated carbon.

The values registered previously in the treated waters are within the maximum values allowed for:

- Discharge to waterways in Jaén province (the major olive oil producer in Spain) whose maximum discharge limits are COD < 1550 mg O₂/L and TPCs < 2 mg/L.
- Reuse in irrigation according to Spanish Royal Decree “Real Decreto 1620/2007”: turbidity < 10 FTU.
- Only OMW subjected to a treatment process formed by a photo-oxidation, flocculation and filtration using as a filler a mixture of commercial sand and 2% activated carbon. They could be discharged to the Hydraulic Public Domain according to Royal Decree “Real Decreto 849/1986” (Regulation of the Hydraulic Public Domain, RHPD) since the treated water must have a COD < 500 mg O₂/L and the TPCs < 1 mg/L.

In general, *Daphnia magna* toxicity test showed that toxicity was increased after chemical oxidation for water treated, where LC50 value decrease to 78-85% versus LC50 = 100% for initial crude OMW. Due to the generation of some toxic compounds as a result of chemical oxidation, or to the toxicity by high iron and chloride concentrations after catalyst (FeCl₃) addition. However, assisted sedimentation and filtration contribute to toxicity reduction to initial levels due to the organic matter reduction and to iron and chloride ions removal.

Finally, it is worth mentioning the high efficiency of the process presented for OMW treatment. Since the photo-Fenton reaction reduces the oxidation time inside the reactor from 3 to 4 h (in case of a process with the Fenton system with initial COD of crude OMW = 3 g O₂/L) to less than 15 min (in the case of the photo-Fenton system with initial crude COD of OMW > 8 g O₂/L). This fact implies reduction in the size of the oxidation reactor, high productivity in the treated water and reduction in operating costs. On the other hand, one should not forget the necessity to establish a common national and international legislation for either discharge or reuse of treated industrial wastewater. Especially, in the case of treated wastewater from olive oil mill.

2. INTRODUCCIÓN

2.1.IMPORTANCIA DE LA INDUSTRIA OLEÍCOLA

El aceite de oliva, comúnmente denominado “oro líquido”, es el único aceite vegetal que es consumido tras haber sido directamente extraído del fruto sin ningún tratamiento químico. Al contrario de otros aceites vegetales, el proceso de extracción del aceite de oliva no altera las propiedades del producto resultante. Su consumo, se ha incrementado en los últimos años por ser un producto con un elevado valor energético (9 kcal/g) e innumerables propiedades beneficiosas para la salud humana, debido a su peculiar composición que varía dependiendo de la variedad del fruto, la tasa de maduración, las condiciones de cultivo y el proceso de extracción del aceite empleado entre otros (Ruiz-Domínguez et al., 2013).

El aceite de oliva consiste básicamente en dos fracciones: (i) La fracción saponificable (~98%) compuesta por ácidos grasos libres y en forma de triglicéridos, donde los ácidos grasos más comunes son el palmítico C16:0 (12.8%), el oleico C18:1 (71.9%) y el linoleico C18:2 (5.6%). (ii) La fracción no saponificable, fracción minoritaria (~2%), consistente en una amplia variedad de compuestos químicos tales como pigmentos, compuestos volátiles, polifenoles, tocoferoles y esteroides (Boskou, 2006; López Larramendi, 2003).

Los compuestos fenólicos tienen un papel fundamental ya que les sirven al fruto como defensa debido a su acción antimicrobiana, tienen un alto poder antioxidante y confieren al aceite aroma y sabor (Köseoglu et al. 2016; Lozano Sánchez et al., 2009). Representan una fracción menor (normalmente 50-200 mg/kg) del aceite de oliva, siendo una mezcla única y heterogénea de compuestos que provienen del mesocarpio de la oliva. Además, a pesar de las contradictorias opiniones, se sabe que el aceite de oliva virgen usado en la cocina para el proceso de cocción de vegetales confiere a dichos alimentos un incremento en el contenido de fenoles. En el caso de su uso en fritura, también conserva y enriquece el contenido en fenoles de los alimentos (Ramírez Anaya et al. 2015; Santos et al. 2013). Por otro lado, el aceite de oliva puede ser usado para la extracción de fenoles de alto valor añadido (Frascaria et al. 2016) que puede usarse en otros campos tales como la industria cosmética (Lupi et al. 2015).

Según el Consejo Oleícola Internacional, la producción media mundial de aceite de oliva durante el periodo 2004-2014 ha sido de $2,87 \times 10^3$ toneladas por año. Una apreciable proporción, 73,5% se debe a la producción europea que alberga a los tres mayores productores de aceite de oliva: España con una producción de 41,7%, Italia que produce el 18,1% y Grecia cuya producción asciende a 11,4%. Les siguen de cerca Túnez y Turquía con producciones de 5,5% y 5%, respectivamente. Todos estos países tienen en común que se disponen en el área mediterránea la cual debido a sus condiciones climatológicas y a su historia se convierte en un lugar ideal para el cultivo del olivo.

El cultivo del olivo se ha llevado a cabo hace 6000 años en Asia menor y su uso fue extendido a los países de la cuenca mediterránea caracterizada por tener suelos empobrecidos y escasas precipitaciones (Sundseth, 2009; GEA, 2013). Sin embargo, debido a las propiedades beneficiosas anteriormente mencionadas, el cultivo del olivo se ha expandido por todo el mundo en países como: Australia, Sudáfrica, Argentina, California, Chile, China y más recientemente India (Michels, 2006; Squeo, 2016; Crous, 2012; International Olive Council, 2012).

Bajo una visión global, existen en el mundo 47 países productores de aceite de oliva con una superficie mundial de cultivo de 11.000 hectáreas. Se extienden tanto en el hemisferio norte como en el sur (Figura 2.1) por lo que existen dos campañas de recolección:

- i) Campaña del hemisferio norte (octubre-abril).
- ii) Campaña del hemisferio sur (abril-julio). El número total de almazaras en todo el mundo asciende a 12.000.

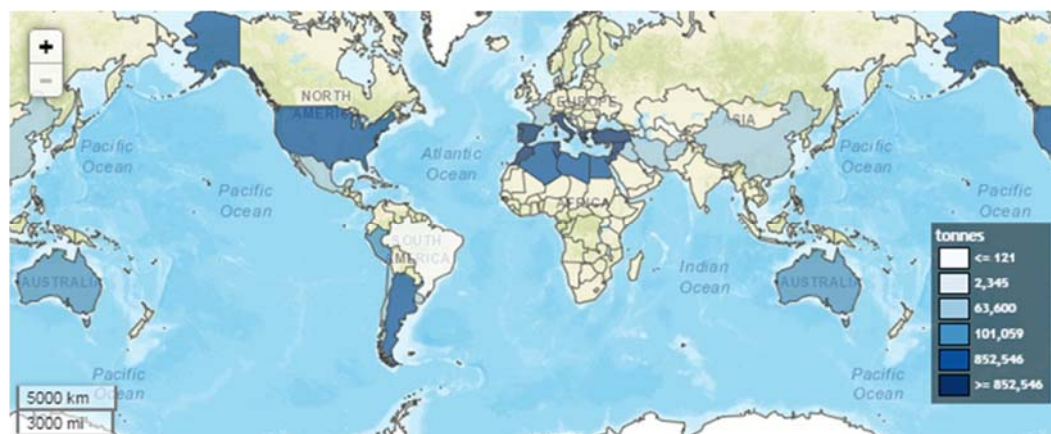


Figura 2.1. Distribución geográfica de la producción de aceite de oliva a nivel mundial. Imagen tomada de <http://www.fao.org/faostat/en/#data>.

Todas estas circunstancias remarcan la importancia internacional de la producción de aceite de oliva, la cual ha superado las barreras históricas y tiene un peso de valor en el mercado del área mediterránea (International Olive Oil Council, 2015).

Por otro lado, la exportación del aceite de oliva ha crecido en los últimos años (Figura 2.2). En los últimos cinco años (2009-2014), Italia ha encabezado la lista de países exportadores con 53,6% de las exportaciones mundiales seguido por España con un 35,9% y un 3,1% en Grecia (Gaspar, 2015).

El resto de los países dependen de las importaciones. Estados Unidos es uno de los países con mayor número de importaciones. Sólo en los últimos cinco años importó un 37% a pesar de consumir sólo un 3,8% del total del aceite producido. Europa por el contrario, importó 14,2% de los cuales 73% fueron a Italia y 23,5% a España.

2.2. ACEITE DE OLIVA

El “aceite” proviene del término árabe “az-zait” que significa “jugo de aceituna”. Así el aceite de oliva es definido como el aceite obtenido del fruto de la oliva. Sin embargo, existen diferentes tipos de aceite de oliva que pueden ser producidos. Las características químicas y organolépticas del aceite de oliva y su evaluación son definidas en el Reglamento Europeo CEE No. 2568/91. En el marco de los estudios realizados por el Consejo Oleícola Internacional esta legislación ha sido actualizada por el Reglamento Europeo No 1348/2013. Según esta legislación, los aceites extraídos de la aceituna pueden ser clasificados en siete categorías siguiendo el criterio de ciertos parámetros importantes como: % acidez, índice de peróxidos K232 (hidroperóxidos-compuestos oxidados iniciales y dienos conjugados), K270 (compuestos oxidados finales- aldehidos, cetonas) y evaluación organoléptica. El aceite de oliva virgen es el aceite obtenido de la extrusión de la oliva por procesos mecánicos u otros tratamientos físicos a condiciones que no alteren el producto final. Los pasos para la producción de aceite de oliva virgen son: el lavado, la molienda, el batido, la centrifugación, la decantación y la filtración.

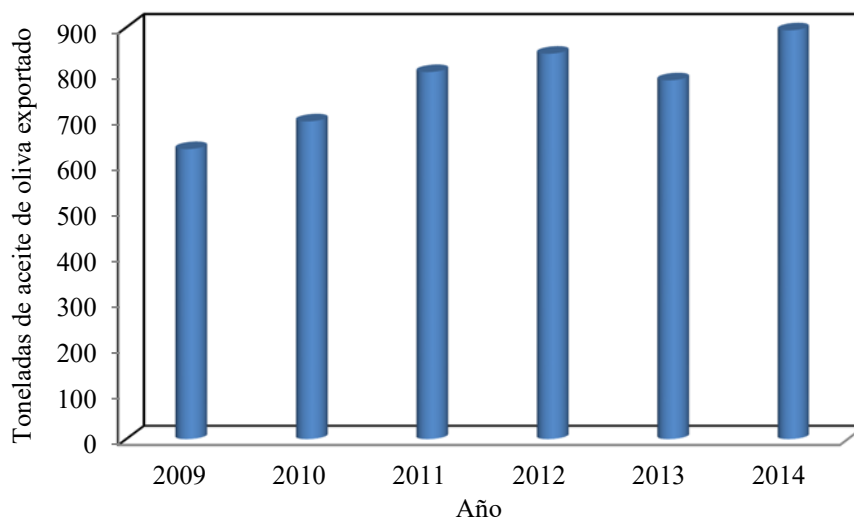


Figura 2.2. Toneladas de aceite de oliva exportado en el periodo 2009-2014. Tomado del: Consejo Oleícola Internacional, http://www.internationaloliveoil.org/?lang=es_ES.

Se pueden diferenciar tres tipos de aceites de oliva virgen en función de la acidez: (i) Aceite de oliva virgen extra (acidez ≤ 0.8 g/100 g), (ii) Aceite de oliva virgen (acidez ≤ 2 g/100 g) y (iii) Aceite de oliva virgen lampante (acidez 2-3,3 g/100 g). El aceite de oliva lampante no es recomendado para consumo humano pero puede sufrir un proceso de refinado para mejorar sus características químicas y organolépticas. En este contexto los aceites de oliva refinados pueden ser clasificados en: (iv) Aceites de oliva refinados (≤ 0.3 g/100 g) se obtienen mediante el refinado de aceite de oliva lampante, (v) Aceite de oliva (≤ 1.0 g/100 g) es una mezcla de aceite de oliva lampante refinado y aceite de oliva virgen. Es importante puntualizar que el producto solo puede ser vendido directamente al consumidor como “aceite de oliva” si está permitido por el país, si no, debe ser renombrado. Además existe el (vi) aceite de oliva de orujo refinado (≤ 0.3 g/100 g) se obtiene por refinado del aceite crudo extraído del orujo. También, se puede obtener el (vii) aceite de orujo de oliva: (≤ 1 g/100 g) por mezcla del aceite de orujo de oliva refinado y el aceite de oliva virgen. Esta

mezcla puede ser llamada “aceite de oliva” (TD/OLIVE OIL.10/6, 2005; Regional Activity Centre for Cleaner Production, 2000).

2.3. PROCESO DE PRODUCCIÓN

Las bases del proceso de producción del aceite de oliva se conservan desde hace miles de años y normalmente comprende las siguientes operaciones: cultivo y transporte de la fruta madura, limpieza de las aceitunas, molienda, batido y separación del aceite.

Según la forma de separar el aceite en las etapas finales del proceso se puede distinguir entre procesos discontinuos y continuos. La Figura 2.3 muestra el diagrama de flujo de los procesos discontinuos (de prensa) y continuos o de centrifugación (usando Decánter de dos o de tres salidas).

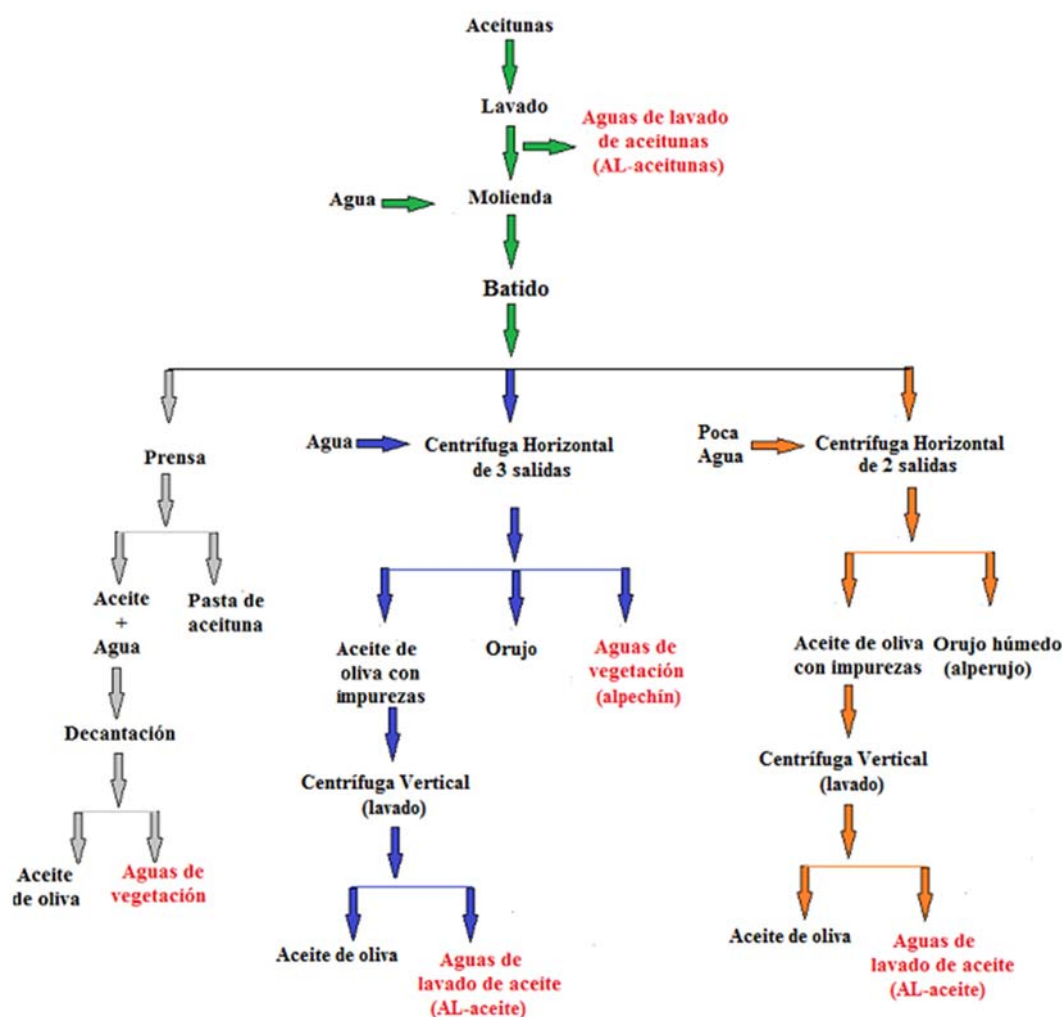






Figura 2.3. Diagrama de flujo de los procesos de producción de aceite de oliva actuales y sus operaciones: Operaciones comunes:  ; Operaciones del proceso de prensado:  ; Operaciones del proceso de tres fases:  ; Operaciones del proceso de dos fases:  . Modificado de Dermeche et al. (2013).

2.3.1. Recolección y transporte del fruto

El fruto del olivo, la aceituna, debe alcanzar el nivel de maduración deseado previamente a su recogida. El periodo de maduración se ve influenciado por diferentes factores tales como el crecimiento geográfico, condiciones climáticas, técnicas de cultivo y variedades de aceituna.

La maduración de la aceituna necesita aproximadamente 25 semanas (se recolectan en los meses de octubre y noviembre). En este período las aceitunas alcanzan el máximo nivel de materia grasa. Además, durante la maduración diferentes polifenoles se acumulan principalmente en la pulpa, apreciable por el color y tamaño (Dagdelen y Oral, 2014). De hecho, el cambio de color que experimenta la piel del fruto es usado como marcador en la maduración, descrito en el índice de maduración propuesto por el Consejo Oleícola Internacional. Los cambios de color son principalmente debidos a la progresiva transformación de los pigmentos polifenólicos (clorofilas) y antocianinas (Salvador et al., 2001).

Las aceitunas tienen una mayor concentración de compuestos fenólicos (2-5 g/100 g pulpa) que el aceite debido a la polaridad de las estructuras fenólicas que presentan más afinidad por la fase acuosa durante el proceso de extracción (Youssef et al., 2013). De hecho algunos estudios afirman el efecto que tiene el régimen hídrico al que ha estado sometido el olivo sobre la calidad del aceite, que se ve reflejada en la composición de ácidos grasos, acidez, número de peróxido y la concentración de compuestos fenólicos. Y por tanto en las propiedades organolépticas (fructificación, amargor, y acritud) (Martinelli et al., 2012).

El contenido en fenoles totales está relacionado con la calidad de las aceitunas ya que tienen carácter antimutagénico, anticarcinogénico, antiedad, actividad contra enfermedades vasculares y contra la oxidación de lipoproteínas de baja densidad (LDL) (Dagdelen y Oral, 2014).

Una vez hayan alcanzado el correcto grado de maduración, las aceitunas son recogidas directamente del árbol a mano o bien usando el método de ordeño, vareo o vibración y son transportadas a las almazaras tan pronto como sea posible en camiones o en contenedores rígidos y se descargan al almacén de recepción (Di Giovacchino et al., 2002).

La recolección manual es habitual cuando las aceitunas son destinadas a aceituna de mesa o aceite de oliva virgen extra especial. En este caso, el fruto debe no estar muy maduro y el árbol se preserva de cualquier tipo de agresión que produciría la maquinaria.

El almacenamiento de las aceitunas en almazaras no puede exceder los 25 grados centígrados y más de 24 h. Es muy importante caracterizar las aceitunas previamente a la extracción del aceite. En el área de recepción el manager visualmente evalúa el estado del fruto y decide la finalidad de cada pool de aceitunas.

2.3.2. Recepción y acondicionamiento del fruto

Una vez en la almazara, las aceitunas se depositan en la tolva de recepción desde donde ascienden por una cinta transportadas llevando consigo impurezas como hojas o arena. En la cima de la cinta los objetos más ligeros (hojas y ramas) son succionados mediante aspiradores de aire o ventiladores.

Las hojas que queden serán eliminadas por un sistema de grid o mediante el lavado. El lavado de aceitunas es un paso preliminar comúnmente usado en la producción de aceite de oliva para eliminar cualquier residuo potencial antes de que las aceitunas entren en la primera parte de la línea del proceso. Las lavadoras están normalmente equipadas con boquillas de aspersión que usan agua corriente en un ratio de 1000 ml de agua por kg de aceituna para eliminar las posibles impurezas que puedan quedar como arena o piedras (Guardia-Rubio et al., 2007).

Se conoce que altas concentraciones de residuos como por ejemplo herbicidas o pesticidas han sido encontrados en aguas residuales de lavado de aceituna. En este contexto, este paso es además importante para la eliminación de estos productos químicos (Guardia-Rubio et al., 2006).

2.3.3. Molienda

Tras el lavado las aceitunas pasan directamente al molino. El paso de la molienda consiste en hacer un daño mecánico en la pulpa de las aceitunas para facilitar la liberación del aceite (que comprende el ~22% de la aceituna) de las vacuolas (Niaounakis y Halvadakis, 2006). Este paso además ha sido tradicionalmente realizado usando molinos de piedra (Figura 2.4a). En esta operación las ruedas del molino corren en círculos en una base de granito, imprimiendo presión sobre las aceitunas obteniendo un exudado por rotura de las paredes celulares del fruto. Las piedras ruedan a lo largo de un eje a 12-15 rpm (Driss Alami, 2010).

A través de este método se libera menos clorofila, las gotas de aceite son más grandes minimizando los tiempos de mezclado. Sin embargo, el proceso es discontinuo, por tanto el tiempo consumido y los costes de mano de obra son altos. La pasta no se calienta y por tanto es difícil limpiar el dispositivo. Los molinos de martillos (Figura 2.4b) tienen brazos movibles que empujan la aceituna hacia los lados de una cámara de rotación por acción de un motor y es posible fijar el tamaño de las partículas que salen utilizando diferentes cribas de distintos tamaños de luz.



a.



b.



c.

Figura 2.4. Diferentes molinos usados en la molienda de las aceitunas en las almazaras. a. Molino de piedra, b. Molino de martillo, c. Triturador dentado (Fuentes: <http://www.orbeolive.com/blog/ES/elaboracion-del-aceite-de-oliva-en-la-almazara/> y <https://www.oliveoilsource.com/page/equipment-explained>).

Por otro lado, menos común que los molinos, los denominados “grinders” o trituradores consisten en dispositivos donde un motor eléctrico mueve los dientes trituradores (Figura 2.4.c), que pulverizan las

aceitunas. Ambas tecnologías llevan a una operación continua usando una tecnología conocida a nivel mundial con alto rendimiento

En comparación con los molinos de piedra, la limpieza es fácil, la tolerancia a residuos es mayor y necesita menos espacio (Driss Alami, 2010). Además, se conoce que el uso de este tipo de molinos conlleva a la producción de un aceite con elevada calidad debido a la presencia de más compuestos fenólicos que actúan como antioxidantes lo que hace que aumente su vida media y el aceite resultante sea más ácido que el aceite extraído por molinos de piedra (Veilleta et al., 2009).

Por otro lado, estos molinos pueden crear una emulsión que impida la separación entre el aceite y el agua. En el proceso de producción de aceite las aceitunas son normalmente molidas con una dimensión de malla de (5-6 mm).

2.3.4. Batido

Después de su paso por el molino, la pasta de aceituna molida entra en las batidoras. El batido consiste en someter a la pasta a una temperatura constante normalmente por encima de 30°C durante 30-90 minutos para aumentar el tamaño de las gotas de aceite y así mejorar la separación de las fases acuosa y lipídica. La pasta puede ser calentada o se le puede añadir agua caliente durante el proceso para aumentar el rendimiento aunque esto resulta generalmente en una disminución de la calidad del aceite (Dermeche et al. 2013).

Según Brahima et al., (2015) el batido de la pasta de aceitunas es importante para producir aceite de oliva virgen extra (AOVE) con una cantidad optima de aceite rico en antioxidantes y aromas. Aunque la adición de agua caliente o el uso de talco ha sido la práctica más común para la mejora del batido en la región mediterránea (Clodoveo et al., 2014; Servilli et al., 2003), la optimización de los parámetros que participan en el batido han sido estudiados: temperatura (Aguilera et al., 2010; Fiori et al., 2014), tiempo (Youssef et al., 2013), uso de coadyuvantes (Brahima et al. 2015; Cruz et al., 2007; Moya et al., 2010; Garcia et al., 2005) y uso de otras tecnologías adicionales (Clodoveo et al., 2013; Toschi et al., 2014; Tamborrino et al., 2014; Bejaoui et al., 2016). La mezcladora más común usada para el batido es la horizontal con hélices de mezcla dispuestas en espiral (Figura 2.5).

2.3.5. Separación del aceite de oliva

En el método de prensa, las pastas son extendidas en esteras (con un orificio en el centro) apiladas entorno a un eje formando discos donde se deposita la pasta (Figura 2.6). Esta pila está sometida a una alta presión creada por un pistón metálico. Se hace correr agua a los lados de la pasta que da lugar a la percolación del líquido.

El líquido obtenido es una mezcla de dos fases: aceite y agua de vegetación (Dermeche et al. 2013). Este debe ser finalmente separado por sedimentación seguida de decantación/centrifugación (Niaounakis y Halvadakis, 2006). Además, la fracción sólida restante (llamada orujo) en la prensa contiene pulpa, piel, piedras y agua.



Figura 2.5. Batidora horizontal con hélices de mezcla dispuestas en espiral <http://aceitesierradecadiz.blogspot.com.es/>.



Figura 2.6. Dispositivo de prensa. Fuente: http://www.veronissima.com/sito_inglese/html/verona-olive-oil-production.html.

Las ventajas de usar este proceso de extracción están relacionadas con los bajos costes del equipo utilizado y el pequeño volumen de agua residual producido (40 a 55 L/100 kg aceitunas, Fiorentino et al., 2003) debido a la adición de pequeñas cantidades de agua. Sin embargo, esta agua residual presenta elevados valores de materia orgánica, reflejados en los altos niveles de demanda química de oxígeno (DQO) con respecto al proceso continuo. Además, como la mayoría de los procesos discontinuos es necesaria la inversión de altos costes en mano de obra (Di Giovacchino et al., 2002).

El salto desde la producción de aceite en forma discontinua a continua tuvo lugar hace aproximadamente 30 años (Sánchez-Moral et al., 2006). Aunque muchos de los principales países productores tales como Italia y Portugal continúan usando el método de extracción de prensa (aproximadamente 5.500 y 1.000 almazaras, respectivamente, Niaounakis y Halvadakis, 2006), en otros países como España ya casi todas

las almazaras operan utilizando el proceso continuo de extracción de aceite de oliva más moderno usando un decánter de dos salidas. La ventaja de esta técnica incluye la completa automatización, ahorrando tiempo y costes de mano de obra obteniendo aceite de oliva de alta calidad en un espacio más reducido (Roig et al., 2006; Leone et al., 2015).

El primer sistema introducido en el Mercado se denominó “sistema de tres fases (S3F)”. En este caso una centrífuga horizontal (decánter) permite la separación de la pasta en tres fases (aceite, orujo y alpechín) por agitación a alta frecuencia (3.000 a 4.000 rpm) con la ayuda de un volumen de agua caliente que puede variar entre el 15-20% del total de pasta (raramente llega al 50%) dependiendo de la marca comercial (GEA, 2013). El proceso de separación está basado en que la fuerza centrífuga es proporcional a la densidad de los elementos centrifugados (Hermoso Fernández et al., 2001) de forma que se formarán tres anillos circulares alrededor del tubo cilíndrico del decánter: uno interior compuesto de aceite debido a su baja densidad ($\sim 0,915$ g/L) seguido de uno hecho de agua de vegetación o alpechín ($1,08$ g/L) y la pasta sólida de orujo con una densidad en torno a $1,2$ g/L. Finalmente, en la centrífuga vertical se agita la mezcla aceite-agua por agitación a alta velocidad (6000- 7000 rpm) con el objetivo de limpiar el aceite de impurezas que se han separado en la etapa anterior (Hermoso Fernández et al., 2001).

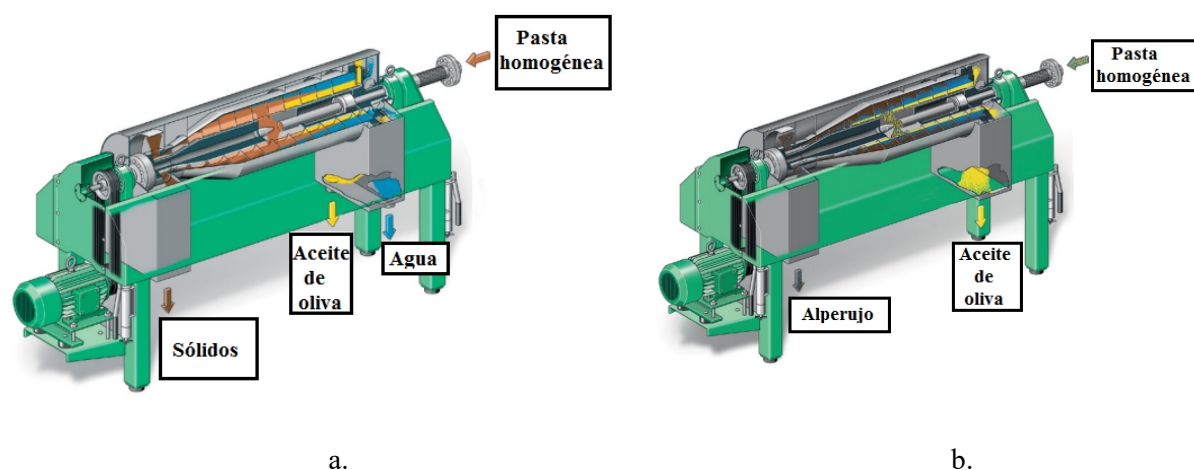


Figura 2.7. Representación de los diferentes decánters: a. Decánter de tres salidas y b. Decánter de dos salidas.

En los años 90 los decánteres de dos fases empezaron a operar con el objetivo de reducir la cantidad de agua utilizada en el proceso de extracción de aceite (Alba Mendoza et al., 1996). En este caso, la carga entra por un extremo del decánter donde la pasta cae por gravedad y es conducida por acción de la fuerza centrífuga a través de las paredes de un tubo cilíndrico donde un tornillo sin fin conduce a los sólidos al extremo opuesto. Las fases resultantes de este proceso son: aceite de oliva y alperujo. El alperujo es una pasta formada por hueso de aceitunas y agua de vegetación. Además, es posible recuperar el aceite del alperujo usando disolventes y/o a través de la extracción física o centrifugación conocida como segunda centrifugación o repaso (Dermeche et al. 2013). El efecto de los decánteres de dos fases en la calidad del aceite de oliva que producen se denota en el alto contenido de compuestos fenólicos y ortodifenoles, así como en una mayor puntuación sensorial y una resistencia a la oxidación mejorada (Caponio et al., 2014).

Las principales diferencias entre ambos sistemas residen en el uso del agua y en el número de salidas. En el proceso de tres fases se necesitan mayores niveles de agua, energía y presupuesto y esto produce altas cantidades de aguas residuales de almazara a la salida (Roig et al. 2006). A pesar de su alto consumo de agua, aún está ampliamente extendido sobre todo en países como Italia, Grecia (70%) y Portugal (Niaounakis y Halvadakis, 2006).

En el caso del proceso de 2 fases, las compañías normalmente elaboran un dácanter mucho más largo para hacer una ruta más larga de sólidos, aumentan las revoluciones por minuto del tornillo sin fin y ponen un diafragma en la zona cónica para retener el aceite. A pesar de la dificultad en la gestión de las ARA resultantes del proceso de dos fases, es el proceso más extendido en España. El sistema de dos fases solamente se ha introducido en España y en Croacia. En el resto de los países el sistema de dos fases representa sólo el 5% de sus plantas. El sistema de prensa es el predominante en Portugal mientras que el de tres fases es más común los otros países como Italia (PROSODOL, 2012).

2.4. APROVECHAMIENTO Y GESTIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS

Durante el procesado de las aceitunas se produce una variedad de residuos. La composición de todos ellos variará de acuerdo con la variedad de la aceituna (que afecta al contenido en agua de la misma), tiempo de cultivo (que influye en el estado de maduración de la aceituna), el suelo de cultivo, presencia de pesticidas y fertilizantes y las condiciones climáticas. Además, el proceso de extracción de aceite de oliva utilizado es importante porque la cantidad de agua adicionada reduce la concentración de varios componentes aún presentes en las aguas de vegetación generadas. El almacenamiento del agua también da lugar a cambios sustanciales en la composición de la misma causados por la fermentación aeróbica y anaeróbica de los compuestos orgánicos presentes, con la consecuente emisión de compuestos volátiles, incremento en la acidez, precipitación de sólidos en suspensión, etc.

Los residuos sólidos y líquidos más abundantes generados durante la producción de aceite de oliva son el orujo y las aguas de lavado de aceite y aceituna. En el caso del sistema de dos fases el residuo sólido más abundante es el orujo húmedo o alperujo (Hermoso Fernández et al. 2001; Regional Activity Centre for Cleaner Production, 2000; Albuquerque et al. 2004; Niaounakis y Halvadakis, 2006; Papaioannou et al., 2013; Garcia Morales, 2014).

2.4.1. Residuos sólidos

La pasta generada durante la prensa o la centrifugación de tres fases, también llamada orujo, es una mezcla de pulpa, piedras y tegumento (Tabla 2.1). En el caso del sistema de dos fases, éste residuo además contiene una gran cantidad de agua de vegetación consiguiendo una naturaleza semisólida.

Como puede verse en la Tabla 2.1 el orujo obtenido por el método de prensa (350-400 kg/Tm aceituna) es muy seco (20-28% humedad) ya que manualmente durante el proceso de prensado se separa casi todo el agua y cae por gravedad. Los principales componentes del orujo son azúcares (polisacáridos), proteínas, ácidos grasos, pigmentos y polifenoles (Nunes et al., 2016). El residuo generado por el sistema de dos fases, “alperujo” presenta mayor humedad (55-70%) que el de tres fases (40-52%), se produce en mayor cantidad 700-800 frente 500-550 g/Tm aceitunas, respectivamente, tiene menor contenido residual de aceite y contiene azúcares y sólidos que están presentes normalmente en los residuos líquidos del proceso de tres fases (Tabla 2.1), Niaounakis y Halvadakis (2006). Por otra parte, debido a su composición, tanto el orujo como el alperujo puede ser reutilizados para diferentes fines tales como producción de aceite residual, compostaje, producción de energía y productos alimenticios o bien ser acumulados en vertederos (Regional Activity Centre for Cleaner Production, 2000).

2.4.1.1. Producción y recuperación del aceite de oliva residual (olive-kernel oil).

Normalmente, un pequeño porcentaje de la materia grasa aún permanece en la pasta de la aceituna formada tras la extracción del aceite (Tabla 2.1) y se extrae por un proceso químico de extracción mediante disolventes (Regional Activity Centre for Cleaner Production, 2000). Dicho aceite suele ser refinado o usado en la producción de biodiesel (Rajaeifar et al., 2016).

Tabla 2.1 Caracterización del residuo sólido generado en cada proceso de producción. Adaptación de Alba Mendoza et al., (1996) y Vlyssides et al., (1998).

Parámetros (%)	Residuo sólido (orujo/alperujo)		
	Prensa	Sistema de tres fases	Sistema de dos fases
Producción (kg/Tm aceitunas)	350 -400	500-550	700-800
Humedad y materias volátiles	20-28	40-52	55-70
Sólidos totales	64-74	46-57	42,6-57
Hueso de aceituna	15-45	15-45	12-18
Pulpa	12-35	12-35	10-15
Grasas y aceites	4,5-12	2,5-5	1-3
Proteínas	4,0-5,0	3,0-4,0	0,4-2,9
Azúcares Totales	1,3-1,4	0,95-1,00	0,82-0,84
Celulosa	24,0-24,5	17,1-17,5	14-25
Hemicelulosa	10,4-11,6	7,5-8,4	6,3-41,5
Cenizas	2,2-2,5	1,6-1,8	1,3-1,5
Lignina	14,0-14,5	0,001-0,419	3,23-8,70
Nitrógeno Kjeldahl	0,7-0,72	0,503-0,517	0,424-0,436
Fósforo como P ₂ O ₅	0,065-0,075	0,046-0,054	0,037- 0,043
Compuestos fenólicos	1,140-1,206	0,291-0,361	0,5-2,4
Potasio como K ₂ O	0-495-0,585	0,357-0,423	0,293-0,347
Calcio como CaO	0,551-0,669	0,397-0,483	0,334-0,406
Carbono Total, TC	39,48-46,3	26,7-31,3	23.3- 27,4
C/N ratio	60,8±5,35	57,2±5.03	59,7±5,25

2.4.1.2. Compostaje

El compost de los residuos sólidos permite su uso como fertilizante, reduciendo así el uso de fertilizantes inorgánicos en el cultivo del olivo (Khayer et al., 2014; Aranda et al., 2016). El alperujo es rico en materia orgánica y en fósforo, pero escaso de N. Sin embargo, debido a la fitotoxicidad procedente de los compuestos fenólicos presentes en el mismo, el alperujo debe ser tratado previamente a su uso como abonos. El compostaje es una buena opción ya que su uso en el alperujo consigue un alto grado de humificación, eliminar el efecto fitotóxico y conservar el contenido de minerales (Barreto et al., 2000;

Albuquerque et al., 2006). El alperujo también puede ser compostado tras ser tratado (Tortosa et al. 2014; Fernández-Hernández et al. 2014).

Por otra parte, otros residuos sólidos como los restos vegetales y terrestres procedente del lavado de la aceituna recolectada son reincorporados junto con fertilizantes orgánicos al suelo de los campos con o sin un previo compostaje (Regional Activity Centre for Cleaner Production, 2000).

2.4.1.3. Producción de energía

Los residuos sólidos de la producción del aceite de oliva, debido a su elevado poder calorífico, pueden ser convertidos en diferentes formas útiles de energía a través de diferentes procesos termoquímicos y bioquímicos. Normalmente el orujo/alperujo se somete previamente a pretratamientos para una mejor conversión termoquímica mejorando sus propiedades de combustión y gasificación llevando a una mayor eficiencia de utilización energética. Un ejemplo de proceso termoquímico lo encontramos en los estudios sobre “pelletezing” de la pasta de la oliva en combinación con los restos de poda del olivo que puede usarse en los procesos de pirolisis, combustión y gasificación (Barbanera et al., 2016).

Dentro de los procesos bioquímicos, existen numerosos estudios sobre el uso de alperujo como fuente de carbono para consorcios bacterianos que transforman la materia orgánica en componentes oxidados entre ellos el biogás, proceso denominado digestión anaerobia (Lama Muñoz et al., 2014; Hernández et al., 2014; Al Mallahi et al., 2016). La calidad del combustible y las especificaciones requeridas se definen en la norma EN ISO 17225 estándar serie (EN ISO, 2014; Christoforou y Fokaides, 2016). Ésta energía quemada puede ser usada en el proceso de extracción del aceite para calentar por ejemplo el agua o las batidoras.

Andalucía cuenta con 18 estaciones eléctricas por biomasa y cogeneración con una capacidad instalada total de 25748 MW. La provincia de Jaén, máxima productora de aceite de oliva en España, cuenta con 3 plantas de generación de energía a partir de residuos sólidos del olivar, orujo, orujillo, hojas y poda de olivo. Éstas junto con otra cuya, biomasa procede de la industria del tablero, comprenden una potencia total instalada de 39 MW (15,15% del total de la región). Actualmente, nuevas plantas están siendo construidas (Agencia Andaluza de la Energía, 2013).

Usando el orujo seco como combustible se genera una gran cantidad de ceniza (entre 4-8% de la pasta quemada). Las cenizas se estudian para ser reutilizadas como fertilizantes, como modificadores de los suelos para mejorar su absorbancia de iones y como materia prima para la fabricación de materiales de construcción (Nogales et al., 2011; Bouzid et al., 2008; Eliche Quesa et al., 2016).

2.4.1.4. Producción de compuestos bioactivos

La recuperación de compuestos de interés tales como polifenoles (como por ejemplo el tocoferol hidroxitirosol) y proteínas (como la oleuropeína) es otro de los posibles usos de este residuo. Sus principales atributos funcionales están directamente relacionados con su extraordinario contenido en compuestos fenólicos y por lo tanto sus propiedades antioxidantes han sido exploradas (Uribe et al., 2012).

Otros compuestos interesantes también que pueden ser extraídos son: tocoferoles, escualenos, ácido cafeico, ácido p-cumárico, ácido vanillico, verbacósido, elenoico catechol y rutinico.

La extracción asistida con campos eléctricos pulsantes o ultrasonido se usan para la recuperación de dichos compuestos de interés del aceite de orujo de oliva y aceite de la pasta filtrada. La recuperación de tocoferoles y escualenos de la pasta de aceituna usando la extracción con fluido supercrítico ha sido también estudiada. Además, existen algunos autores que reportan el uso de las hojas de aceituna para extraer compuestos bioactivos útiles para la industria cosmética y alimentarias tales como secoroides, flavonoides y compuestos fenólicos (Rahmaniana et al., 2015; Nunes et al., 2016).

2.4.1.5. Producción de productos alimenticios

Estos subproductos pueden ser usados como productos alimenticios de rumiantes capaces de metabolizar los taninos, celulosa y hemicelulosa presentes (Salem y Znaidi, 2008; Terramoccia et al., 2013). Sin embargo, el contenido en nitrógeno es bajo, tienen un alto contenido en grasas, alto contenido en fibra poco digerible y un bajo contenido en sustancias fenólicas lo que hace que escasee su valor nutricional (Regional Activity Centre for Cleaner Production, 2000). Más recientemente se ha extendido su uso en alimentación para peces (Nasopoulou et al., 2014).

Finalmente, la acumulación de estos residuos en vertederos controlados es una de las posibilidades de la gestión de los mismos, la cual presenta bastantes restricciones debido a razones medioambientales (producción de lixiviados, riesgos de explosiones por acumulación de metano) y sociales (falta de terreno de construcción y desaprobación social).

2.4.2. Residuos líquidos

El agua residual obtenida en las almazaras (denominadas ARA en este trabajo) es el nombre general asignado a todos los tipos de aguas residuales generados tras el proceso de elaboración del aceite de oliva. El agua de lavado de aceitunas (AL-aceituna) es el agua residual generada en las máquinas de lavado de las aceitunas. El agua de lavado de aceite (AL-aceite) es el agua residual generada en las centrífugas verticales tras el lavado del aceite de oliva bruto (Figura 2.3).

Las ARAs resultantes tras el proceso de prensado ($2\text{--}5\text{ m}^3/\text{Tm}$ aceitunas, Tabla 2.2) procedente del agua del fruto y la residual que quede tras ser lavado el fruto, tienen una elevada DQO debido a la materia orgánica contenida. Para evitar la laboriosa producción de aceite por el sistema de prensado, el sistema de tres fases entró en el Mercado. En el método de tres fases, una gran cantidad de agua residual es añadida para ayudar a la centrífuga horizontal en la tarea de separar la pasta en tres fases: (i) Agua de vegetación, (ii) Aceite con impurezas y (iii) Orujo (Figura 2.7). Las ARA en este caso serán la suma de las aguas de vegetación y de las aguas tras la limpieza del aceite bruto de impurezas. Este sistema fue implementado para suplir la alta demanda de aceite de oliva debido a su automatización. Sin embargo, produce elevadas cantidades de ARA (2 veces mayor que en el proceso de prensa, Tabla 2.2) debido a que la separación se lleva a cabo con la adición de agua caliente (Dermeche et al., 2013).

De media, se produce una cantidad de agua residual del lavado de aceituna de 1 m³/Tm de aceitunas y más de 10 m³/Tm de aceitunas durante la centrifugación vertical. Esto afecta al rendimiento del aceite de oliva extraído si la proporción de kg agua/kg de pasta no se ajusta apropiadamente (Espínola Lozano, 1996). Además, a pesar de tener un alto contenido en azúcares reducidos (15,9 g/L) y de fenoles totales (hasta 8,9 g/L) posee menor contenido que las ARA obtenidas mediante el proceso de prensa (Tabla 2.2) probablemente debido al factor de dilución. También, el contenido en aceite es menor que el de las ARA producidas en el proceso de prensa (Niaounakis y Halvadakis, 2006).

Tabla 2.2. Revisión bibliográfica de la caracterización de las aguas residuales de almazara según diferentes autores desde 1991 a 2015 de acuerdo con el proceso de extracción empleado.

Parámetros	Residuo líquido por sistema		
	Prensa	Tres fases	Dos fases
Producción (kg/Tm aceitunas)	600	1200	255
Producción (m ³ /Tm aceitunas)	2,00-5,00	6,00-8,00	0,33-0,35
pH	4,24-6,85	4,8-8,61	3,5-6
Conductividad (mS/cm)	2 -30,3	2,0-20,62	1,5-2,5
Humedad y materias volátiles (%)	86-90	90-95	98-99
Sólidos Totales (%)	7,3 -26,7	6,5-23,5	2.82-19
DQO (mg O ₂ /L)	9.100-246.500	31.000-200.000	4.000-16.000
DBO (mg/L)	4750-100.000	5.000-45.000	800-6.000
Compuestos fenólicos (mg/L)	300-11.540	300-8900	44-1.000
TOC (mg/L)	18000-64.000	13.000-44.300	2.668-9.527
Grasas y aceites (% referido al peso seco)	0,57	0,31	0,29
Cl ⁻ (g/L)	0,85-5,8	0,03-1,16	0,023-0,071
Sulfatos (mg/L)	0,5-120	1,5-465	1,8-21
Sodio (mg/L)	0,29-0,58	0,2-0,57	0,21-0,38

*Fuentes: Borja et al., 1995; Caputo et al., 2003; Sassi et al., 2006; Asses et al., 2009; Mekki et al., 2008 y 2013; Khoufi et al., 2015; Elkacmi et al., 2017; Ioannou-Ttofa et al., 2017; Flores et al., 2017; Brunetti et al., 2008; Saadi et al., 2007; Dogruel et al., 2009; Badawy et al., 2009; Vlyssides et al., 2004; Hodaifa et al., 2017; Greek Ministry for the Environment, 2001; Junta de Andalucía and Agencia de Medio Ambiente, 1994.

Aunque el ARA sea una mezcla de los diferentes efluentes mencionados (y a veces incluso se les añade otras aguas de limpieza o procesado de aceituna de mesa de almazara) el resultado de la mezcla de ellas, se caracteriza generalmente por poseer un intenso color violáceo-oscuro/marrón tirando a negro con un específico olor a aceituna. Este residuo presenta un alto contenido orgánico (que varía dependiendo del

método de extracción utilizado), con altos niveles de sólidos en suspensión, ligeramente ácidos o básicos y con elevada conductividad eléctrica. Además, se conoce que las ARA contienen taninos, pectinas, ligninas, ácidos grasos de cadena larga, azúcares reducidos, proteínas y compuestos fenólicos que son tóxicos para los microorganismos y las plantas (Bouknana et al., 2014; Gerasopoulos et al., 2015).

Las ARA son el residuo más problemático producido en las almazaras debido sobre todo a su gran volumen. Los esfuerzos de los productores de aceite de oliva se centran en su producción en menor escala o en la minimización de su carga orgánica. Los estudios más extendidos de las técnicas de gestión se basan en la inducción de la evaporación de las ARA almacenadas en balsas, en el tratamiento biológico y/o físico químico y en su uso en los suelos para riego. Los posibles destinos de dichas aguas (que serán a continuación expuestos) dependerán de la legislación de cada país y región o de las decisiones tomadas por la propia empresa productora.

2.4.2.1. Balsas de evaporación.

El destino usual de las ARA en los principales países productores de aceite de oliva tales como España, Italia y Grecia es las balsas de evaporación. Durante la producción del aceite de oliva, las ARA normalmente son neutralizadas para ajustar el pH a valores en torno a 7 por adición de químicos tales como lima o CaOH (2% CaO o 5 kg CaO/tonelada de aceituna, Lagoudianaki et al., 2003). Además, otros químicos se usan para promover la sedimentación (sulfato de aluminio, cloruro férrico) o la degradación (peróxido de hidrógeno en reactores de contacto) tras esto, estas aguas se transportan a balsas de evaporación situadas lejos de las almazaras y de las áreas residenciales debido a su olor desagradable.

El proceso de evaporación se da durante los meses de primavera y verano sobre todo debido a las altas temperaturas hasta que las balsas queden vacías (la evaporación completa tarda unos 8-9 meses). La evaporación del agua deja una capa de residuos sólidos en el fondo de las balsas que debe ser retirada. Este método necesita grandes extensiones de terreno con áreas de 1 m² por cada 2,5 m³ de agua residual y una profundidad normalmente de 1,5 m (Israilides et al., 2006). Existen algunos riesgos relacionados con la colmatación, la plaga de insectos y la infiltración a acuíferos (Jarboui et al., 2008; Fernández-Santos Ortiz-Yribas et al., 1997). Además, la acumulación de las ARA en balsas da lugar a contaminación atmosférica y la presencia de sólidos tóxicos remanentes tras la evaporación. Sin embargo este método es muy simple y necesita una baja inversión y costes operacionales.

Estudios sobre los parámetros biológicos y fisicoquímicos durante la evaporación abierta lleva a pensar que la coexistencia de dos procesos principales tienen lugar: (i) la evaporación y (ii) la actividad biológica. Las condiciones climáticas afectarán a la evaporación natural siendo la temperatura el parámetro más importante a tener en cuenta (Jarboui et al., 2010).

2.4.2.2. Recuperación de los compuestos de interés.

Durante la extracción del aceite de oliva, la mayor proporción de los compuestos fenólicos presentes en las aceitunas se encuentran en la fase acuosa debido a su carácter hidrofílico y a que solamente entre el 1-2% de ellos son finalmente localizados en el aceite de oliva (Fernández-Bolaños et al., 2006). A pesar de los efectos tóxicos exhibidos a altas concentraciones, los polifenoles detectados en las ARA (hydroxitirosol,

tirosol, ácido p-coumarico, ácido homovanillico acid, ácido cafeico, ácido protocatechuic acid, 3,4-dihydroxymandelic acid, ácido vanillic y ácido ferúlico) poseen actividad antioxidante muy útil en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética (Frankel et al., 2013; Gerasopoulos et al., 2015).

Se han descrito diferentes procesos para recuperar los compuestos de las ARA, entre otros, se describió uno para la recuperación de polifenoles de las aceitunas (ésteres de hidroxitirosol, tirosol y/o hidroxitirosol) por extracción y separación de membrana. Goula y Lazarides (2015) propusieron un proceso integrado incluyendo la concentración y subsecuente encapsulación de compuestos fenólicos por un sistema de secado con spray (Gerasopoulos et al., 2015) desarrollado en un proceso de extracción polifenólica basado en microfiltración de membrana cerámica.

2.4.2.3. Decantación.

La decantación de las ARA se puede llevar a cabo en estanques de decantación divididos por secciones: un foso de decantación, una plataforma de hormigón para el manejo del fango asentado y un filtro de suelo para el exceso de sobrenadante de la laguna de almacenamiento. Este método consiste básicamente en la separación de los diferentes compuestos por sedimentación y el manejo de las fracciones residuales obtenidas de forma simple y eficaz. Básicamente, las aguas residuales se depositan en estanques de decantación formándose tres fases: el sobrenadante, el fango asentado y la capa aceitosa flotante. El sobrenadante se almacena en un foso de arena esperando a su evaporación. El fango restante se almacena en una zanja de tierra y posteriormente se pasa a una plataforma de hormigón para compostaje. La fracción de mayor olor y problemática es la capa aceitosa, la cual debería ser recogida y separada. Ésta se puede pasar al decánter para obtener su contenido de aceite o ser quemada en una zanja de arena para convertirla junto con el fango en compost.

2.4.2.4. Fertirrigación

La aplicación para fertirrigación es una opción que se baraja. Sin embargo, la aplicación directamente al suelo produce efectos negativos en la tierra relacionados con el alto contenido en sales y el bajo pH de las ARA. Además, la presencia de biofenoles tienen efectos fitotóxicos y antibacterianos (Gebreyohannes et al., 2016).

2.4.2.5. Tratamiento de las aguas residuales

La mejor solución para las ARA es su tratamiento con el fin de reducir su contenido orgánico para así su final reutilización. Actualmente, hay diferentes tratamientos en estudio. Los más importantes serán presentados más adelante en esta memoria.

2.5. LEGISLACIÓN VIGENTE SOBRE LA CALIDAD DE LAS AGUAS RESIDUALES Y SU CONTROL

2.5.1. Legislación Europea

La Normativa europea relacionada con vertidos de aguas residuales (industriales o no) y calidad de las aguas puede clasificarse en tres grupos según los objetivos perseguidos en su desarrollo y contenido:

- (i) La regulación asociada a los usos de las aguas que regulan las características de las aguas de acuerdo con el uso al que vayan a estar destinadas. Siendo los más importantes las destinadas a la producción de agua potable (Directivas 75/440/CEE y 78/659/CEE), consumo humano de agua potable (Directiva 80/778/CEE modificada por la 98/83/CE) y actividades recreativas como el baño (Directiva 76/160/CEE). Además, de los relacionados con la protección o mejora de la vida piscícola (Directiva 2006/44/CE) y para la cría de moluscos (Directiva 2006/113/CE).
- (ii) La regulación de emisiones de sustancias peligrosas. La Directiva 2006/11/CE como versión actualizada de la Directiva 76/464/CEE establece una lista de sustancias peligrosas divididas en dos categorías: Lista I y Lista II por sus potenciales efectos perjudiciales sobre el medio acuático por lo que se hace necesario una regulación, no sólo de las fuentes de las que proceden dichas sustancias (sobre todo vertidos industriales) sino también del control de su presencia en el medio con el que han estado en contacto, entre ellas, el agua.

La lista I engloba el grupo de sustancias comprendidas en 8 categorías escogidas principalmente por su toxicidad, persistencia y bioacumulación, con excepción de las sustancias biológicamente inofensivas o que se transforman rápidamente en sustancias biológicamente inofensivas para las que se ha dispuesto la Directiva 2008/105 que desarrolla el contenido de la citada Directiva 2006/11/CE centrándose entre otras cosas en los límites de emisión, objetivos de calidad, control y seguimiento y metodología de medición.

- (iii) La regulación para la prevención de la contaminación se lleva a cabo mediante dos directivas: la Directiva 96/61/CEE y la Directiva 2000/60/CEE “DIRECTIVA MARCO DE AGUAS”.

2.5.1.1. Directiva Marco 2000/60/CEE

En la llamada “Directiva Marco” 2000/60/CEE se propone como objetivo fundamental el de conseguir “un buen estado de las aguas” en el ámbito físico-químico, hidromorfológico y el biológico por la protección de la salud humana, de los recursos hídricos y de los ecosistemas naturales. Otros objetivos fundamentales de la “Directiva Marco”, y que repercuten en la actividad industrial son:

1. Reparación del daño en origen. Cuando el daño ya se ha producido, se identifica la fuente causante y se actúa sobre ella como primera medida para solucionar un problema medioambiental.
2. Aplicación del principio de “quien contamina, paga” referido a los autores de la actividad contaminante.

3. Análisis coste-beneficio de las acciones a llevar a cabo.
4. Recuperación de los costes de los servicios relacionados con el agua.
5. La obligación de elaborar un plan de medidas para alcanzar los objetivos ambientales propuestos por parte de las cuencas hidrográficas.

Además, esta normativa establece que se deben fijar los límites de vertido. Para ello se debe tener en cuenta: a) las mejores técnicas disponible, b) la actividad generadora de vertido, c) las normas de calidad ambiental del medio receptor (González Martínez, 2013).

También, se establecerá un orden prioritario entre las sustancias que serán objeto de medidas, basándose en el riesgo existente para el medio acuático o a través de él. Las normas de calidad (NCA) para las sustancias presentes en dicha lista se determinan en la Directiva 2008/105/CE.

2.5.1.2. Directiva 96/61/CE

Directiva 96/61/CE no sólo establece las bases sobre la correcta concesión de las autorizaciones de vertido sino que además encarga al Consejo la fijación de valores límite de emisión de sustancias contaminantes:

- Para las instalaciones enumeradas en el Anexo I entre las que se destacan en el punto 5.3 las instalaciones para la gestión de residuos, las instalaciones para la eliminación o aprovechamiento de los residuos no peligrosos, tal como se definen en los Anexos II A y B de la Directiva 75/442/CEE en las rúbricas D8, D9, con una capacidad de más de 50 toneladas por día por si se quisieran reutilizar las ARA. En el punto 6.4 (b) de las instalaciones de tratamiento y transformación destinados a la fabricación de productos alimenticios a partir de materia prima vegetal de una capacidad de producción de productos acabados superior a 300 T/día (valor medio trimestral).
- Para las sustancias contaminantes referenciadas en el Anexo III que se tomarán obligatoriamente en consideración si son pertinentes para fijar valores límite de emisiones. De esta lista se destacan, en las emisiones al medio AGUA, los metales y sus compuestos (puesto que los catalizadores usados en este trabajo son metálicos), materias en suspensión y sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (y computables mediante parámetros tales como DBO, DQO).
- Las sustancias prioritarias del Anexo X, fijadas en la Decisión 2455/2001/CE entre los que se encuentran algunos de los pesticidas usados en los olivares, tales como: atrazina, clorpirifos, diuron, endosulfan y simazina (Guardia-Rubio et al., 2006).

A partir de la entrada en vigor de la Directiva 96/61/CE, la Dirección General de Medio Ambiente de la Comisión Europea crea un departamento denominado “European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau, (EIPPCB)”, destinado a desarrollar un sistema de intercambio de información entre diversas instituciones de los Estados miembros. Para ello, se crean una serie de grupos de trabajo con el fin de desarrollar y definir, para cada una de las actividades industriales enumeradas en el Anexo I de la citada directiva, un documento de referencia. Estos documentos llamados “BREF” por sus siglas en inglés “BAT

Reference Document”, no tienen carácter oficial sino que dan una información de referencia, acerca de los valores de emisión de sustancias contaminantes sobre las aguas, suelos y aire (junto con los consumos asociados de agua y energía) aplicando las mejores técnicas disponibles (MTD) o BAT por sus siglas en inglés “Best Available Techniques” a los procesos y sectores productivos.

De acuerdo con este documento, en la subsección referida a la producción de aceite de oliva (la cual pertenece al apartado 4.7.4) determina que las ARA son consideradas como una de las aguas residuales más contaminantes del campo de la industria alimenticia denominada FDM por sus siglas en inglés “Food, Drink and Milk Industries” y causa grandes problemas en los cultivos europeos. Caracterizan dicho residuo con una elevada cantidad de materia orgánica ($COD \approx 200.000 \text{ mg/L}$), bajo pH (3 – 5.9), y alto contenido en sólidos totales ($TSS \approx 20.000 \text{ mg/L}$). También, habla sobre su elevado contenido en polifenoles mayor de 8000 mg/L y de su efecto negativo en el crecimiento bacteriano que podría contribuir a la degradación biológica de estas aguas. Sin embargo, al menos hasta 2003, de acuerdo con un estudio realizado por la red de la unión europea para la implementación y refuerzo de las leyes ambientales “IMPEL” (de las siglas en inglés “European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law 2003”) en un proyecto coordinado por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y la cooperación del Observatorio Nacional de Atenas determinaron que, con la excepción de una planta de aceite de orujo de Portugal, no había ninguna almazara o planta de extracción de aceite de oliva europeas en el ámbito de aplicación de la Directiva 96/61/EC.

En el caso del vertido al alcantarillado, según la política europea de tratamiento de aguas, las ARA tratadas deberían ser liberadas a las aguas de recepción de las EDAR sólo si alcanzan los valores estándar de calidad expresados en la Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, ya que dicha directiva se refiere tanto al tratamiento y vertido de las aguas residuales urbanas como al de las aguas residuales procedentes de determinados sectores industriales, entre ellos los productos elaborados del sector hortofrutícola (Topi et al., 2014).

Los principales países productores presentan problemas de contaminación derivados de las ARA agravado por la falta de una política común. En la Tabla 2.2 se muestra la comparativa de la legislación vigente de los principales países productores de aceite de oliva.

2.5.2. Legislación española

En España existen leyes y reales decretos que regulan la calidad de las aguas residuales, su control y vertido que se detallan a continuación:

2.5.2.1. RD Ley 11/1995 y RD 509/1996: Normas aplicables al tratamiento de Aguas residuales urbanas.

La trasposición de la Directiva 91/271/CEE se plasma en nuestro ordenamiento a través del Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. Éste además complementa el régimen jurídico establecido en el título V de la Ley 29/1985, de Aguas, y el título III de la Ley 22/1988, de Costas, con el fin de proteger la calidad de las aguas continentales y marítimas de los efectos negativos de los vertidos de las aguas residuales urbanas.

Tabla 2.2. Legislación vigente de los principales países productores de aceite de oliva (Gebreyohannes et al., 2016; Erses Yay, 2012; Cakmak y Apaydin, 2010).

País	Almacenamiento en balsas	Obligación de tratamiento	Descarga a la EDAR	Esparcimiento de las ARA en terrenos dedicados a la agricultura	Reutilización
España	Local, regulado por Ley 10/1998 de Residuos	-	Prohibida	-	Competencia de las comunidades autónomas
Italia	-	Ley ambiental italiana (art. 74 del Decreto legislativo 152/2006) ha sido reforzada para que las productoras de aceite traten o eliminen sus residuos	-	Ley Italiana (nº. 574/96) permiten la disposición de 50 o 80 m ³ ha ⁻¹ año ⁻¹ de las ARA generada por prensa o centrifugación continua, respectivamente. Las ARA no deben ser almacenadas más de 30 días antes de su uso.	-
Portugal	-	-		Decreto ley 236/98	-
Grecia	-	-	Competencia de las “Local prefectures authorities” cumpliendo los parámetros de los “Greek Environmental Quality Standards”	No hay legislación específica. Según leyes 1650/86 y 3010/2002) no se permite esparcir las ARA sin tratar.	No han sido adoptadas aún
Chipre	Ordenanza nº. 254/2003 (Boletín Oficial del Gobierno de Chipre nº. 3649)	-	-	Ordenanza nº. 254/2003 (Boletín Oficial del Gobierno de Chipre nº. 3649)	-

En el artículo 2 de dicho decreto se definen las aguas residuales industriales como “todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial”. Siendo las aguas residuales domésticas: “Las aguas residuales procedentes de zonas de vivienda y de servicios, generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas”. Además, de otras definiciones importantes como tratamiento primario y secundario:

El tratamiento primario es el tratamiento de aguas residuales urbanas mediante un proceso físico o físico-químico que incluya la sedimentación de sólidos en suspensión, u otros procesos en los que la DBO₅ de las aguas residuales que entren, se reduzca, por lo menos, en un 20% antes del vertido, y el total de sólidos en suspensión en las aguas residuales de entrada se reduzca, por lo menos, en un 50%”.

El tratamiento secundario es el tratamiento de aguas residuales urbanas mediante un proceso que incluya un tratamiento biológico con sedimentación secundaria u otro proceso, en el que se respeten los requisitos que se establecerán reglamentariamente.

El tratamiento adecuado es el tratamiento de las aguas residuales urbanas mediante cualquier proceso o sistema de eliminación, en virtud del cual las aguas receptoras cumplan después del vertido, los objetivos de calidad previstos en el ordenamiento jurídico aplicable.

Los fangos son los lodos residuales, tratados o no, procedentes de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas.

Por otra parte, cabe destacar que el Artículo 8 del RD Ley 11/1995 se refiere a la prohibición de vertidos de fangos de la siguiente forma: “Queda prohibido el vertido de fangos procedentes de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales a las aguas marítimas, a partir del día 1 de enero de 1999. Su evacuación a aguas continentales queda prohibida a partir de la entrada en vigor del presente Real Decreto-Ley”.

El RD Ley 11/1995 está regulado por el RD 509/1996 (modificado por el RD 2116/1998). El RD 509/1996 aboga por un tratamiento de las aguas residuales industriales previo a su entrada en los sistemas colectores, de alcantarillado o de depuración para proteger la salud del personal trabajador en los sistemas colectores y permitir un correcto funcionamiento de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas.

En la Tabla 2.3 se recogen los valores establecidos para los diferentes parámetros a la salida de las EDARs.

2.5.2.2. Ley de Aguas 1/2001

El Real Decreto Legislativo 1/2001, aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas y lo incorpora de forma que quedan derogadas la antigua Ley de Aguas 29/1985, del 2 de agosto, de Aguas y la Ley 46/1999, de 13 de diciembre, por la que se modifica la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas, excepto la disposición adicional primera.

En lo que respecta al vertido de aguas residuales, esta ley define el concepto de vertido como: “los que se realicen directa o indirectamente en las aguas continentales, así como en el resto del dominio público hidráulico, cualquiera que sea el procedimiento o técnica utilizada”.

Las autorizaciones de vertido se vinculan al “buen estado ecológico de las aguas” definido por las exigencias de la “Directiva Marco 2000/60/CE” y se establecen sistemas de medición de caudales y la obligación expresa de mantenerlos a quienes realicen cualquier tipo de vertido en el DPH el punto que determine el Organismo de cuenca.

Tabla 2.3. Requisitos de los vertidos a la salida de las plantas de tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Parámetros	Común para todas las zonas	
	Concentración	Porcentaje mínimo de reducción
DBO ₅ a 20°C sin nitrificación (mg O ₂ /L)	25	70-90 (40 en regiones consideradas de alta montaña por el RDL)
DQO (mg O ₂ /L)	125	75
SS* (mg/L)	150	90 (optativo)
	Zonas sensibles de eutrofización	
Fósforo Total (mg/L)	2 (10.000-100.000 h-e) 1 (>100.000 e-h)	80
NT (mg/L)	15 (10.000-100.000 h-e) 10 (>100.000 h-e)	70-80

SS*: sólidos en suspensión

Con respecto a las autorizaciones de vertido, tienen una vigencia de 5 años y existe un plazo de adecuación de las condiciones pactadas en la autorización por parte de las instituciones solicitantes. Además, esta ley incorpora la compatibilización de las autorizaciones de vertido con otras exigibles.

Se concreta el régimen de los vertidos no autorizados o que incumplan las condiciones de autorización y se impone un canon de generación de un vertido además del canon asociado a la autorización.

2.5.2.3. El Reglamento del Dominio Público Hidráulico

El Real Decreto 849/1986 (Reglamento del Dominio Público Hidráulico, RDPH) desarrolla entre otros títulos los relacionados con el vertido de aguas residuales, su autorización, definición de sustancias contaminantes, etc., de la Ley de Aguas.

Por su parte en su Título IV, Régimen económico-financiero de la utilización del DPH, define los diferentes tipos de canon que gravan su uso, entre ellos el canon de control de vertidos en función de la clase de actividad generadora de vertido, clasificadas en el anexo al Título IV. El reglamento otorga a la actividad de fabricación de aceite de oliva dentro de la industria de grasas vegetales y animales, grupo 3 de la clase 1. Sin embargo, en su modificación plasmada en el Real Decreto 606/2003, el reglamento otorga a la actividad de fabricación de aceites y grasas sin refinar en el grupo 12 de la clase 2. Más tarde, en su modificación por el Real Decreto 1290/2012, vuelve a ser englobado en el grupo 3 de la clase 1 como “Fabricación de aceite de oliva”. En el título IV del Real Decreto 849/1986 se tabulan los parámetros que deben caracterizarse antes de la estimación del tratamiento del vertido según la clase a la que pertenece la actividad generadora del vertido, cuyos parámetros destacables se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Parámetros característicos que se deben considerar, como mínimo, en la estima del tratamiento del vertido.

Parámetro	Valores límite		
	Clase 1	Clase 2	Clase 3
pH	Entre 5,5 y 9,5	Entre 5,5 y 9,5	Entre 5,5 y 9,5
SS* (mg/L)	300	150	80
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	300	60	40
DQO (mg O ₂ /L)	500	200	160
Temperatura (°C)	3	3	3
Hierro (mg/L)	10	3	2
Cloruros (mg/L)	2.000	2.000	2.000
Sulfatos (mg/L)	2.000	2.000	2.000
Aceites y grasas (mg/L)	40	25	20
Fenoles (mg/L)	1	0,5	0,5
Pesticidas (mg/L)	0,05	0,05	0,05

SS*: sólidos en suspensión.

Éste Real Decreto, además, diferencia el vertido directo a cauce público (realizado inmediatamente sobre un curso de aguas o canal de riego) y el vertido indirecto a cauce público (el que se da a una canalización (azarbes, alcantarillado, desagües, etc.) o zona de infiltración que luego da a un canal de riego o curso del agua. Las competencias de cada tipo de vertido según su destino se recogen en el artículo 245.2. del RDPH y la Ley de Costas 22/1988 y se resumen en la Tabla 2.5.

Es importante advertir que el RD 606/2003 establece que el canon de control del vertido debe constar en la autorización del mismo y que se puede calcular de la siguiente forma en el caso de las aguas residuales industriales:

$$\text{Canon de control (€)} = V \text{ de vertido(L)} \cdot \frac{\text{precio(€)}}{\text{unidad de vertido(L)}} \quad (2.1)$$

$$\frac{\text{precio(€)}}{\text{unidad de vertido(L)}} = 0,03005 \frac{\text{€}}{\text{L}} \cdot \text{coef. mayoración} \quad (2.2)$$

El coeficiente de mayoración se calcula multiplicando los factores definidos según la naturaleza del vertido, la clase, el grado de contaminación y la calidad ambiental del medio receptor presentes en el anexo IV de este reglamento y no podrá ser superior a 4.4.

En el caso que nos acontece se trata de agua residual industrial del grupo 3 y por tanto de la clase 1. Lo que le da un valor de 1 ya que no contiene sustancias peligrosas. Por el grado de contaminación el siguiente factor sería 0,5 (si las ARA tuvieran un tratamiento adecuado) o un 2,5 (si no lo tuvieran).

En función de las características del lugar donde se vierten las aguas, se distinguen zonas de categorías I, II y III con un coeficiente de 1,25; 1,12 y 1, respectivamente.

Tabla 2.5 Competencias de la gestión de los diferentes tipos de vertido según sus destinos.

Tipo de Vertido	Destino	Órgano competente (Cuencas)	
		intercomunitarias	intracomunitarias
Directo	Cualquier elemento del Dominio Público hidráulico, Ej.: Aguas superficiales (cauces, canales de riego, subterráneas)	Organismo de Cuenca	Órganos Autonómicos
	Aguas subterráneas		
Indirecto	Cualquier elemento del Dominio Público hidráulico, Ej.: Aguas superficiales (cauces, canales de riego, subterráneas)	Órganos Autonómicos/Locales	Órganos Autonómicos/Locales
	Aguas subterráneas	Organismos de Cuenca	Órganos autonómicos
Todos	Aguas del dominio público marítimo-terrestres	Órganos autonómicos	Órganos autonómicos

Se incluyen en las zonas de categoría I: las destinadas a la producción de agua potable, las zonas aptas para el baño, las zonas aptas para la vida de los salmónidos, las zonas declaradas de protección especial y los perímetros de protección contemplados en el artículo 56.3 del texto refundido de la Ley de Aguas. Asimismo, todos los vertidos a las aguas subterráneas y las zonas sensibles en las cuencas hidrográficas intercomunitarias siempre y cuando la Ley de Costas exija su autorización de vertido tras condiciones específicas para el tratamiento, reducción o limitación del nitrógeno o el fósforo.

En la categoría II: las zonas aptas para la vida de los ciprínidos y para la cría de moluscos, así como cualesquiera otras para las que los planes hidrológicos de cuenca hayan determinado un uso público recreativo.

Se incluyen en las zonas de categoría III aquellas no incluidas en las categorías anteriores. Una vez distinguida la categoría a la que pertenece el lugar donde se vierte el agua se puede calcular el coeficiente de mayoración y el valor del precio por unidad de vertido (Tabla 2.6).

Tabla 2.6 Cálculo del coeficiente de mayoración y el precio por unidad de vertido calculado a partir de (2.2).

Tratamiento adecuado	Coef. mayoración Cat. I	Precio de vertido (€/L)	Coef. mayoración Cat. II	Precio de vertido (€/L)	Coef. mayoración Cat. III	Precio de vertido (€/L)
Con	$1 \times 0,5 \times 1,25 = 0,625$	0,0188	$1 \times 0,5 \times 1,12 = 0,56$	0,0168	$1 \times 0,5 \times 1 = 0,5$	0,015
Sin	$1 \times 2,5 \times 1,25 = 3,13$	0,0939	$1 \times 2,5 \times 1,12 = 2,8$	0,0841	$1 \times 2,5 \times 1 = 2,5$	0,0751

2.5.2.4. Ley 16/2002

Con el fin de prevenir la contaminación y proteger el medio ambiente en su conjunto surge la Ley 16/2002, de prevención y control integrados de la contaminación que traspone los artículos desarrollados en la Directiva 96/61/CE. Los vertidos regulados por las actividades del Anejo 1 que son las mismas que las de la Directiva traspuesta, seguirán un procedimiento diferenciado de los vertidos contemplados en las normativas conexas a la Ley de Aguas. El organismo competente para su autorización y control será el designado por las Comunidades Autónomas, y no los correspondientes Organismos de cuenca, mas éstos informarán sobre la idoneidad de los vertidos para su autorización.

2.5.2.5. Real Decreto 1620/2007

Según este RD se definen como “Aguas Regeneradas” a las aguas residuales depuradas que, en su caso han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso que se destinan. Según dichos usos, se establecen unos valores máximos admisibles. En la Tabla 2.7 se presentan algunos usos a tener en cuenta en la regeneración de las aguas tratadas en esta Tesis doctoral así como los valores máximos admisibles de sus parámetros.

Además, se entiende por “Reutilización” la aplicación , antes de su devolución al dominio público hidráulico y al marítimo terrestre para un nuevo uso privativo, de las aguas que, habiendo sido utilizadas por quien las derivó, se han sometido al proceso o procesos de depuración establecidos en la correspondiente autorización de vertido y a los necesarios para alcanzar la calidad requerida en función de los usos a los que se va a destinar.

Éste real decreto lista los usos prohibidos de las aguas regeneradas, como por ejemplo el consumo humano, los usos propios de la industria alimentaria, salvo lo dispuesto en el anexo I.A.3. calidad 3.1.c) del Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero para el uso de aguas de proceso y limpieza en la industria alimentaria o el uso recreativo como agua de baño.

Además en su anexo I.A, determina los usos permitidos para las aguas regeneradas y las condiciones de calidad de cada una. Existen 13 usos separados en 5 grupos: urbanos, agrícolas industriales, recreativos y ambientales. A modo de ejemplo, en la Tabla 2.7 se recogen los valores máximos admisibles de calidad para los usos agrícolas recogidos en esta legislación. También, se incluye en este decreto el procedimiento del modo de obtención de la concesión y autorización de la reutilización del agua residual.

2.5.2.6. Ley 22/2011

Esta ley distingue entre residuos y vertidos para establecer las competencias de autorización de ambos. A la Administración General del Estado le compete establecer los objetivos mínimos de reducción en la generación de residuos, así como de preparación para la reutilización, reciclado y otras formas de valorización obligatoria de determinados tipos de residuos.

Así mismo, corresponde a las Comunidades Autónomas: vigilancia, inspección y sanción de las actividades de producción y gestión de residuos. Corresponde a las Entidades Locales, o a las Diputaciones Forales

entre otras cosas elaborar programas de prevención de residuos y de gestión de los mismos en las industrias en los términos que establezcan sus respectivas ordenanzas, obligar al productor a reducir sus características contaminantes o a depositar los residuos en la forma y lugar adecuados.

Tabla 2.7. Valores máximos admisibles de calidad de las aguas regeneradas para usos agrícolas.

Uso previsto del agua	Valor máximo admisible (VMA)				Otros criterios
	NI (huevo/10 L)*	<i>E. coli</i>	SS (mg/L)	Turbidez (FTU)	
CALIDAD 2.12 a) Riego de cultivos con sistema de aplicación del agua que permita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles para alimentación humana en fresco.	1	100 UFC/100 mL Teniendo en cuenta un plan de muestreo a 3 clases ³ con los siguientes valores: n = 10, m = 100 UFC/100 mL. M = 1.000 UFC/100 mL c = 3	20	10	** <i>Legionella</i> spp. 1.000 UFC/L (si existe riesgo de aerosolización)
CALIDAD 2.2 a) Riego de productos para consumo humano con sistema de aplicación de agua que no evita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles, pero el consumo no es en fresco sino con un tratamiento industrial posterior. b) Riego de pastos para consumo de animales productores de leche o carne. c) Acuicultura.	1	100 UFC/100 mL teniendo en cuenta un plan de muestreo a 3 clases ³ con los siguientes valores: n = 10 m = 100 UFC/100 mL M = 1.000 UFC/100 mL c = 3	35	-	** <i>Taenia saginata</i> y <i>Taenia solium</i> : 1 huevo/L (si se riegan pastos para consumo de animales productores de carne)
CALIDAD 2.3 a) Riego localizado de cultivos leñosos que impida el contacto del agua regenerada con los frutos consumidos en la alimentación humana. b) Riego de cultivos de flores ornamentales, viveros, invernaderos sin contacto directo del agua regenerada con las producciones. c) Riego de cultivos industriales no alimentarios, viveros, forrajes ensilados, cereales y semillas oleaginosas.	1	10.000 UFC/100 mL	35	-	** <i>Legionella</i> spp. 100 UFC/L

*Otros contaminantes contenidos en la autorización de vertido aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. Es obligatorio llevar a cabo detección de patógenos Presencia/Ausencia (*Salmonella*, etc.) cuando se repita habitualmente que $c = 3$ para $M = 10.000$

*NI: nematodos intestinales.

Por ejemplo, en el caso de los residuos agrarios, la actual Disposición Adicional 5ª de la Ley 10/1998 (derogada por la ley 22/2011) establece que si estos residuos son utilizados en la forma señalada en la propia Ley, se considerará que no se ha producido una operación de vertido, y no necesitarán por lo tanto autorización de vertido.

En determinadas ocasiones no puede establecerse una diferenciación clara entre vertido y residuo, y consecuentemente, tampoco cómo deben considerarse éstos a la hora de establecer una autorización respecto de su vertido, bien como aguas residuales o como residuos líquidos. La mejor forma de establecer una diferenciación entre residuo y vertido de agua residual es atender a su origen o modo de generación. Por ejemplo, no admiten la consideración de aguas residuales los residuos líquidos o fluidificados. La mezcla de éstos o dilución con aguas (residuales o no) e incorporación al vertido de aguas residuales como sistema de eliminación no debe ser autorizada.

Según la Ley 22/2011 algunas actividades no requieren autorización de vertido (lo que no excluye que por el Organismo de cuenca se establezcan los mecanismos de coordinación pertinentes con los organismos competentes en cada caso. Así, por ejemplo, las aguas residuales producidas durante la producción de aceite de oliva, no deben ser consideradas como agua residual, sino como un subproducto o residuo líquido obtenido como consecuencia del proceso de fabricación. Según su artículo 6, este residuo se recoge en la lista europea de Residuos que alberga la Decisión en la Decisión 2000/532/CE de la Comisión, de 3 de mayo de 2000.

Es por lo que su tratamiento y gestión debe atender a esta característica de subproducto o residuo y, paralelamente, no se admite como sistema de eliminación su evacuación como vertido de aguas residuales. En el caso que nos acontece, la autorización de instalaciones de almacenamiento de las ARA en balsas como actividades de valoración y eliminación de residuos están reguladas por la Ley 10/1998 de Residuos y son de competencia autonómica y local (González Martínez , 2013).

2.5.2.7. Real Decreto 817/2015

Las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas fueron establecidas por la Directiva 2009/90/CE de conformidad con la Directiva 2000/60/CE. El presente real decreto deroga al 927/1988 y tiene como finalidad trasponer todos los aspectos contenidos en la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 diciembre de 2008 e incorpora los requisitos técnicos sobre análisis químicos establecidos en la Directiva 2009/90/CE. Básicamente establece las normas de calidad ambiental (NCA) para sustancias prioritarias preferentes y/o contaminantes de aplicación a todas las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable, a las aguas dulces superficiales para ser aptas para el baño, a las aguas continentales cuando requieran protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces y a las aguas cuando requieran protección o mejora para cría de moluscos definidas en el artículo 3 del documento. Se centra entre otras cosas en los límites de emisión, objetivos de calidad, control y seguimiento y metodología de medición de las denominadas sustancias preferentes por el RD 849/1986.

2.5.3. Legislación Autonómica/Local

El objetivo del tratamiento del agua residual es el de convertir los compuestos orgánicos presentes en las aguas en compuestos más simples y oxidados de forma que se alcancen valores adecuados para que puedan ser descargadas en diferentes destinos: (i) al mar, (ii) al cauce público, (iii) al alcantarillado y (iv) reutilización. Estos valores son establecidos por las instituciones competentes con el fin de asegurar la conservación del medio ambiente y son recogidos en la legislación vigente.

Los vertidos de tierra a mar, están regulados mediante el Decreto 1471/1989, de 1 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento General para el desarrollo y ejecución de la Ley 22/1988, de 28 de julio, de Costas. Para tramitar la correspondiente Autorización de vertido al mar desde tierra es competencia de las comunidades autónomas.

En base a la Ley de Aguas RD 1/2001 (siguiendo los criterios establecidos por la directiva 2000/60/CE) que deroga la antigua Ley 29/1985 las entidades públicas, corporaciones o particulares que tengan necesidad de verter agua residuales podrán constituirse en comunidad para estudiar, construir, explotar y mejorar los colectores y depuradoras de agua que les permita hacer el vertido en el lugar más idóneo del entorno natural. Por tanto, el vertido a cauce público es competencia del Organismo de cuenca de la administración general del estado.

En Andalucía, según el Decreto 109/2015, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento de Vertidos al Dominio Público Hidráulico y al Dominio Público Marítimo-Terrestre de Andalucía, la falta de regulación de un procedimiento adaptado a las peculiaridades de la Comunidad Autónoma de Andalucía para tramitar las autorizaciones de vertido a aguas continentales, entre otras razones, conduce a la imposición de valores límites de vertido a ambos dominios recogidos en el anexo IV del citado documento y resumidos en la Tabla 2.8.

Los vertidos al alcantarillado de aguas residuales industriales se regulan por Decretos Regionales u Ordenes Municipales y son de los Ayuntamientos la competencia para autorizar el vertido de las aguas residuales industriales al alcantarillado. Dado que las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas se basan fundamentalmente en procesos biológicos, normalmente se requiere de un tratamiento previo por parte de la industria antes de incorporarlos al vertido a la red de alcantarillado municipal.

Tras haber tratado las aguas residuales industriales de forma adecuada se podrán descargar al alcantarillado si cumplen con lo establecido en las Ordenanzas Municipales o Decretos de las Comunidades Autónomas correspondientes. En el caso de Jaén, la capital del aceite de oliva, cuando las ARA no superen los 50 Equitox (medido mediante el ensayo de ecotoxicidad por bioluminiscencia) los parámetros límite se presentan en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Valores máximos instantáneos permitidos para el Vertidos de Aguas Residuales Industriales al Alcantarillado (Valores de vertidos puntuales y límites máximos según la *Ordenanza reguladora de Vertidos de aguas residuales no domésticas e industriales de Jaén* y Anexo IV “Valores límites de emisión del Decreto 109/2015, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento de Vertidos al Dominio Público Hidráulico y al Dominio Público Marítimo-Terrestre de Andalucía).

Parámetros	Jaén	Andalucía					
	Alcantarillado	Aguas costeras y de transición			Aguas superficiales		
	Valor puntual	Valor mensual	Valor diario	Valor puntual	Valor mensual	Valor diario	Valor puntual
Temperatura (°C)	40	Incremento 3					
pH	5,5-10	5,5-9,5			5,5-9,5		
Conductividad (mS/cm)	5	-	-	-	1,7	1,87	2
SS (mg/L)	800	400	450	500	125	138	150
Turbidez (FTU)	-	250	325	400	100	125	150
Aceites y grasas (mg/L)	200	25	27,5	30	12	13,5	15
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	800	200	220	240	67	74	80
DQO (mg O ₂ /L)	1550	375	413	450	125	138	150
Fenoles totales (mg/L)	2	8,3	9,1	10	2,5	2,75	3
Hierro (mg/L)	10	3	3,3	3,6	2	2,2	2,4
Toxicidad (Equitox m ³)	20	20	20	20	20	22	20
NT (Kjeldhal) (mg/L)	-	80	110	150	27	29,7	32
Amonio (mg/L)	60	60	80	100	16,7	18,4	20
TOC (mg/L)	450	150	200	250	41,7	45,9	50
Cloruros (mg/L)	800	-	-	-	2000	2000	2000
Sulfatos (mg/L)	500	-	-	-	750	825	900
Color (mg Pt-Co/L)	-	80	90	100	40	45	50

2.5.4. Reutilización de aguas residuales en riego.

Tanto las aguas residuales industriales vertidas a cauce público o al alcantarillado son susceptibles de ser reutilizadas de forma directa o indirecta. La reutilización de aguas residuales está sujeta a la autorización

del órgano de cuenca y en el caso de reutilización directa, además, requiere de un informe sanitario vinculante de acuerdo con lo establecido en el artículo según el Art. 272, R.D. 849/1986.

Hasta la fecha las condiciones técnicas que deben reunir las aguas residuales para que se pueda proceder a la reutilización aún no han sido establecidas legalmente. De hecho, se conoce que la aplicación de las aguas residuales de almazara brutas afecta de forma significativa a las propiedades biológicas, químicas y físicas del suelo, disminuyendo la conductividad hidráulica. Aumenta la porosidad y estabilidad del suelo debido a su contenido carbónico pero también reduce la difusión de nutrientes, aumenta la hidrofobicidad e incrementa los procesos de degradación y adsorción de ciertos pesticidas sobre todo en suelos de poca profundidad (Mahmoud et al., 2012).

De todas formas, el riego que se lleve a cabo con aguas residuales, bien sean totalmente depuradas, deficientemente depuradas o sin depurar, no debe considerarse como vertido siempre y cuando no implique un deterioro de las aguas superficiales o subterráneas. Requiere en cualquier caso concesión de reutilización, en la cual el Organismo de cuenca puede exigir condiciones complementarias a la autorización de vertido previa, entre las que podría exigirse el estudio hidrogeológico previo para determinar la no afección de las aguas subterráneas.

En el caso de Andalucía el Decreto 356/2010, de 3 de agosto, por el que se regula la organización y registro de las autorizaciones establece que para la reutilización de aguas depuradas de nuestra categoría (la categoría de 10.12. Instalaciones para la fabricación y elaboración de aceite y otros productos derivados de las aceitunas no incluidas en la categoría 10.3) se requiere una autorización ambiental unificada.

Esta situación deriva de la inexistencia de un contexto legislativo coherente y sólido por parte de la Unión Europea. Sino que cada estado miembro ha desarrollado sus propios límites de calidad siendo a menudo diferentes del resto lo que dificulta la regulación de ciertos productos como por ejemplo los de origen agrario. Por ello, la Comisión Europea está estudiando la posibilidad de establecer unos requerimientos de calidad mínimos para la reutilización de aguas para riego a finales de 2017. <http://ec.europa.eu/environment/water/reuse-actions.html>.

2.6. TECNOLOGÍAS PROPUESTAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS

Las aguas residuales que superen los límites aceptados de vertidos por las instituciones competentes municipales deben ser tratadas previamente a su vertido. En el caso de las aguas muy contaminadas o con contaminantes especiales deberán recibir un tratamiento especializado previo al tratamiento convencional. Las plantas de tratamiento funcionan por una combinación de procesos unitarios resumidos en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9. Procesos unitarios involucrados en el tratamiento de las aguas residuales adaptada de Gray (2004).

Función	Proceso
Eliminación de sólidos gruesos (Pretratamiento)	Desarenado Desengrasado Separación de aguas pluviales
Conversión de sólidos (Tratamiento Primario)	Precipitación bioquímica incluyendo fangos activados y biofiltración Precipitación química Oxidación/Reducción química o bioquímica Combustión
Acondicionamiento de sólidos, eliminación de microorganismos, compuestos tóxicos o nutrientes (Tratamiento secundario)	Coagulación química Floculación Mecánica Sedimentación por gravedad/lecho fluidizado Flotación por gases disueltos Centrifugación
Refino (Tratamiento terciario)	Filtración por arena/carbono activo Tecnología de membrana Ablandamiento de agua Desmineralización Recuperación de metales Eliminación de fosfato, nitratos, amonio

Además, el tratamiento de la línea de aguas residuales siempre genera una línea de fango que debe ser igualmente estabilizada y tratada. Todos los tratamientos presentados pueden clasificarse generalmente en tratamientos biológicos, químicos y físicos. El proceso de tratamiento realizado dependerá de la naturaleza del elemento contaminante, de su concentración y del caudal de agua. Concretamente, para las ARA en los últimos 20 años los procesos más estudiados se presentan en la Tabla 2.10.

2.6.1. Tratamiento primario

Las operaciones unitarias de separación se utilizan en el pretratamiento y en el primario de las aguas residuales y en general se clasifican según la Tabla 2.11.

Tabla 2.10. Procesos propuestos para el tratamiento de las ARA presentes en la bibliografía durante el período 1995-2014. Tabla adaptada de Gebreyohannes et al., (2016).

Período	%Publicaciones	Objetivo	Método
1995-2000	71	Tratamiento simple (sobre todo para reducir fenoles)	-Tratamientos biológicos -Catálisis enzimática, oxidación electroquímica (ozonación)
	29	valorización	-Compostaje -Tecnologías de membrana
2001-2005	75	Tratamiento simple	- Tratamientos biológicos -Electrocoagulación y oxidación avanzada (UV/H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /UV and O ₃ /UV)
	25	Valorización: recuperación de fenoles	-Biogásificación y compostaje -Tecnologías de membrana
2006-2011	72	Tratamiento simple	-Tratamientos biológicos -Diferentes tratamientos de oxidación avanzada: Fenton, oxidación electroquímica, fotocátalisis O ₃ /UV o H ₂ O ₂ entre otros
	28	Valorización (8% recuperación de polifenoles)	Diferentes tratamientos
2012-2014	70	Tratamiento simple	Diferentes tratamientos de oxidación avanzada: Fenton, oxidación electroquímica, fotocátalisis O ₃ /UV o H ₂ O ₂ entre otros
	30	Valorización (sobre todo recuperación de biofenoles)	Tecnologías de membrana

Las operaciones de transporte de cantidad de movimiento incluyen: sedimentación/decantación, centrifugación/Ultra-centrifugación, filtración y tecnologías de membrana. Entre ellas, la sedimentación por coagulación y/o floculación separa las partículas suspendidas por efecto gravitacional. Se puede utilizar como pretratamiento para reducir el contenido de materia orgánica de las aguas de almazara mediante la formación de flóculos sedimentables y es una técnica de fácil implantación a nivel industrial (Borsani y Ferrando, 1997). Con el uso de coagulantes/floculantes se desestabiliza la superficie de las partículas coloidales favoreciendo la formación de flóculos sedimentables. Por ello, es una forma sencilla de eliminar buena parte de materia orgánica presente en las aguas. Se han usado tanto coagulantes/floculantes orgánicos (sintéticos) como inorgánicos (Azbar et al., 2004) y la combinación de ambos (Ginos et al., 2006) en su uso como pretratamiento y post-tratamiento en el diseño completo del tratamiento de las ARA (Stoller, 2009; Hodaifa et al., 2013; Michael et al., 2014).

Tabla 2.11. Operaciones de separación y sus aplicaciones industriales.

Operación	Aplicación
Sedimentación/Decantación	Arena, flóculos, coloides.
Centrifugación/Ultra-centrifugación	Microorganismos, sólidos, células, macromoléculas.
Filtración	Partículas, microorganismos, etc.
Tecnologías de membrana	Microorganismos, proteínas, metales pesados, pesticidas, iones, fenoles, azúcar.
Intercambio iónico	Ablandamiento de agua, desmineralización
Destilación	Moléculas pequeñas, separación de disolventes, concentración de compuestos de interés.
Absorción	Recuperación de productos de corrientes gaseosas, eliminación NO _x y SO ₂ .
Adsorción	Eliminación de metales, compuestos orgánicos, decoloración, potabilización de agua, etc.

Como variante, la electrocoagulación es un proceso eficaz y no requiere de la adición de productos químicos sino de la aplicación de corriente eléctrica que pasa a través de los electrodos. De esta forma se produce la disociación de los metales anódicos a sus cationes correspondientes y la formación de iones hidroxilo y formación de hidrógeno gas en el cátodo. Los cationes producidos (normalmente de hierro o aluminio) desestabilizan las partículas coloidales neutralizando sus cargas y formando especies complejas de coagulantes. En esta técnica los electrodos deben ser reemplazados periódicamente y el efluente debe ser conductor de la corriente eléctrica (Chunjiang et al., 2016). Este tratamiento también puede usarse en combinación con otros para el tratamiento de las ARA (Esfandyari et al., 2015).

La superficie coloidal también puede ser desestabilizada mediante el ajuste de pH o el cambio de temperatura (Akdemir y Ozer, 2009).

La centrifugación es una opción válida en las almazaras donde se quiera aprovechar las centrífugas usadas en la producción de aceite, para la separación de la fase sólida de las aguas residuales generadas. Esta técnica ha sido estudiada a nivel de planta piloto como pretratamiento previo al uso de tecnologías de membrana (Turano et al., 2009; Coskun et al., 2010). Según el tamaño de las partículas los componentes de las ARA pueden ser retirados de las mismas mediante el uso de tecnologías de membrana (Tabla 2.11). Recientemente, otras tecnologías basadas en el uso de membranas se utilizan para separar los contaminantes mediante la Destilación en membrana por calor (presión parcial de vapor) o por vacío para el tratamiento de las ARA (Carnevale et al., 2016).

2.6.2. Tratamiento secundario (Biológico).

Los tratamientos biológicos de las aguas residuales son ampliamente usados y se consideran respetuosos con el medio ambiente, seguros y en muchos de los casos, económicos. Los tratamientos biológicos eliminan la materia orgánica y los nutrientes inorgánicos. Sin embargo, en el caso de su uso para el tratamiento de las ARA se requiere de una selección de los microorganismos empleados ya que deben resistir a las sustancias fenólicas que componen las ARA (Paraskeva y Diamadopoulos, 2006).

Dentro de los tratamientos biológicos hay una gran variedad de técnicas que incluyen tanto tratamientos convencionales en reactores (reactor de lecho fijo, reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB), fangos activados, etc.) y tratamientos no convencionales basados en filtros con base biológica (filtros verde y filtro de turba), humedales y lagunaje (aerobios y anaerobios) y contactores biológicos (biodiscos y biocilindros).

2.6.2.1. Tratamientos convencionales en biorreactores

Los tratamientos en reactores pueden clasificarse en tratamientos anaerobios y aerobios. Ambos tratamientos con un pretratamiento de centrifugación, adsorción y/o decantación son las principales tecnologías investigadas para el tratamiento de las ARA en el período 1995-2005 (Gebreyohannes et al., 2016).

La digestión anaerobia se lleva a cabo en reactores con un ambiente carente de oxígeno donde diferentes microorganismos metabolizan los compuestos orgánicos e inorgánicos mediante reacciones bioquímicas de hidrólisis, acidogénesis y metanogénesis obteniendo biogás. La digestión anaeróbica es el método más popular en el tratamiento de las ARA. Este método, por un lado produce menor cantidad de lodos y permite la producción de energía durante la fase final, por otro lado, la elevada carga orgánica y el contenido en fenoles conlleva a que haya un período de aclimatación o una selección de cultivos resistentes aislados de fangos industriales.

Por tanto, para el cultivo de microorganismos de forma eficiente normalmente se requiere hacer diluciones, ajustes de pH además del habitual aporte de nutrientes (Paraskeva y Diamadopoulos, 2006). Además, las aguas brutas resisten a la degradación de los microorganismos debido a sustancias recalcitrantes e inhibidoras del crecimiento de los microorganismos presentes, tales como ácidos grasos o polifenoles (Bertin et al., 2004a). Por este motivo, los estudios de crecimiento de microorganismos en reactores se centran en aguas residuales que han sido previamente sometidas a pretratamientos físico-químicos donde se elimina generalmente entre un 70-85% de la materia contaminante inicial. (El Gohary et al., 2009a; Azbar et al., 2008; Khoufi et al., 2006; Sabbah et al., 2004; Ammary, 2005; Michaud et al., 2002; Bertin et al., 2004a y b). El pretratamiento aerobio también incrementa el tratamiento subsecuente anaerobio, sin embargo el consumo de una considerable cantidad de energía usada en la aireación del reactor dificulta su escalado (Gunay et al., 2015).

Otros investigadores se centran en la selección de cepas resistentes a los componentes de difícil degradación. Lo habitual es la caracterización y aislamiento de las comunidades bacterianas presentes en las aguas residuales y posterior selección de las cepas con mayor capacidad de degradación de colores,

olores y materia orgánica (Maza-Márquez et al. 2013). Otros organismos degradadores de material lignocelulósico como pueden ser algunos hongos también se investigan en su uso para la degradación de materia orgánica de las ARA (Cerrone et al., 2011; Arvanitoyannis y Kassaveti, 2008).

También, las ARA carecen generalmente de un balance adecuado de nutrientes y alcalinidad. Una forma de conseguir este balance consiste en mezclarla con otros residuos que aporten nutrientes que les faltan a las ARA para así reducir el tiempo de arranque del reactor (Gunay et al., 2015). Algunos ejemplos pueden ser la co-digestión anaerobia con el fango procedente de las plantas de tratamiento de residuos urbanos o bien con residuos animales (Maragkaki et al., 2016; Khoufi et al., 2015). En los últimos años, además se ha investigado el posible uso de bioreactores de membrana para la recuperación y valorización de compuestos de valor añadido en las ARA (Dhaouadi et al., 2010; Conidi et al., 2014). Incluso, se ha optado por el estudio de la degradación de las ARA mediante catálisis enzimática. Para ello, se usan enzimas extraídas de diferentes microorganismos tales como endo-pectinasas, carboximetil celulasas, β -glucosidasas, endo-xylanases, polygalacturonasa y esterasa con el fin de obtener carbohidratos más oxidados y compuestos fenólicos simples (Dammak et al., 2016).

Recientemente se ha investigado la biodegradación de aguas de almazara usando consorcios de bacterias y microalgas. Concretamente, la combinación de *Raoultella terrigena* y *Pantoea agglomerans* en conjunto con las especies fotosintéticas de *Scenedesmus obliquus* y *Chlorella vulgaris* han mejorado la biodegradación de las aguas de lavado de aceituna (Maza-Márquez et al., 2014). Además, después de un tratamiento adecuado, las ARA pueden servir de medio de cultivo de cepas de interés como por ejemplo *Arthrospira* (*Spirulina*) (Markou et al., 2012).

2.6.2.2. Humedales.

Los humedales son filtros macrofitas en flotación en agua residual, proporciona soporte para la adhesión de bacterias descontaminantes y facilitan la filtración y adsorción de los constituyentes del agua residual al suelo. Además, permiten la transferencia de oxígeno al agua y limitan el crecimiento de algas por limitación del acceso de los rayos del sol.

Este sistema de depuración, es un método usado como tratamiento secundario y terciario. La ventaja de este método es que no sólo sirve para descontaminar el agua residual, sino que además sirve como fuente de nutrientes a una amplia variedad de otros organismos como zooplankton, pequeños crustáceos tales como *Artemia salina* y una amplia variedad de peces. Igualmente, el capital requerido para la implantación de este sistema es bajo al igual que los costes de operación (Gray, 2004).

El sistema de humedales puede ser diseñado usando plantas emergentes, sumergidas o flotantes sobre canales libres o rellenos de un material poroso con un flujo vertical u horizontal. Estos sistemas eliminan bastante cantidad de materia orgánica e incluso compuestos fenólicos y son dependientes de parámetros como temperatura y cargas orgánicas. A pesar de que las eficiencias de degradación alcanzadas son elevadas no cumplen con los valores límites establecidos en la legislación y se requiere que las ARA estén previamente filtradas. Se han realizado diferentes experimentos para el tratamiento de las ARA usando

sistemas de humedales en serie y sistemas híbridos con diferentes tratamientos primarios (Del Bubba et al., 2004; Herouvim et al., 2011; Masi et al. 2015).

2.6.2.3. Tecnologías de membrana

El uso de las tecnologías de membrana está creciendo en los últimos años en la purificación de efluentes de múltiples orígenes, entre ellos, los producidos por las industrias agroalimentarias. Se usan como tratamiento terciario en el proceso de depuración de las aguas con el fin de eliminar las especies disueltas no biodegradables, los contaminantes orgánicos, el fósforo, compuestos nitrogenados, sólidos coloidales y suspendidos y patógenos humanos. Esto es gracias a la investigación en nuevos materiales de membrana que permiten nuevos diseños y configuraciones modulares (Iorhemen et al., 2016).

La filtración se suele aplicar en las etapas finales del proceso de depuración de las aguas con el fin de afinar en la medida de lo posible el clarificado de las mismas. Además, al existir filtraciones con diferentes tamaños de poro la tendencia es combinar las tecnologías de membrana en las últimas etapas del proceso de depuración. Tal es el caso desarrollado por Russo (2007) y Garcia-Castello et al., (2010) en la purificación de componentes fenólicos de aguas residuales de distintos orígenes mediante la secuencia Microfiltración-Ultrafiltración-Ósmosis Inversa (MF-UF-RO).

Asimismo, en las aguas residuales de lavado de la industria del aceite, al poseer moderada carga orgánica y alta concentración de sólidos en suspensión, se investigan incluso, procesos sin ósmosis inversa para alcanzar niveles adecuados de calidad de las aguas. Tal es el caso de (Stoller y Chianese, 2006) que proponen un proceso de tratamiento basado en UF y NF como fase final del proceso. Esta secuencia de operaciones de filtración (a partir de un agua inicial de 4.100-4.200 mg O₂/L) ha sido estudiada como última etapa de varios procesos de tratamiento: (i) Floculación/OxidaciónTiO₂/UF, (ii) Floculación/OxidaciónTiO₂/NF y (iii) Floculación/OxidaciónTiO₂/UF/NF. En dicho estudio se obtuvo valores finales de DQO de 840, 330 y 130 mg O₂/L, respectivamente, cumpliendo en los dos últimos casos con los estándares de calidad de agua para irrigación (DQO por debajo de 1000 mg O₂/L) y descarga en las líneas municipales (DQO por debajo de 500 mg/L).

En función del tamaño de la partícula se usan diferentes membranas con diferente tamaño de poro para microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa (Figura 2.8). Los detalles y aplicaciones de cada una se detallan a continuación.

	Rango Iónico		Rango Molecular		Rango Macro Molecular		Rango Micro Partículas		Rango Macro Partículas	
Micras (Escala logarítmica)	0.001		0.01		0.1		1.0		10	
Peso Molecular	100		200		1.000		10.000		100.000	
Proceso de Separación	Osmosis Inversa (Hiperfiltración)		Ultrafiltración				Filtración de partículas			
			Nanofiltración		Microfiltración					

Figura 2.8. Procesos de separación basados en la filtración en función del tamaño de las partículas a separar.

Microfiltración (MF)

En este tipo de filtración el diámetro de poro de la membrana se sitúa entre 0,05-10 μm (Tay y Jeyaseelan, 1995). Se usa para filtrar partículas suspendidas, coloides de gran tamaño, bacterias y compuestos orgánicos. Se utiliza como pretratamiento de NF y RO. Al tener un tamaño de poro relativamente grande, los lavados a contracorriente con agua o aire son útiles para eliminar los sólidos que a menudo se depositan en la superficie de la membrana. La microfiltración es la base de la tecnología de los reactores de membrana (MBR), claves en el reciclaje del agua por dos razones:

1. Deja al agua con baja carga orgánica en términos de DBO_5 , forzando a las bacterias a degradar los pocos componentes orgánicos que quedan.
2. La vida media del fango es bastante elevada por lo que da a las bacterias el tiempo suficiente para adaptarse a las sustancias resistentes a ser degradadas (Le-Clech et al., 2006).

Por todo ello, son muy utilizadas en el tratamiento de aguas residuales industriales para eliminar la biomasa tras el tratamiento biológico (Buetehorn et al., 2012). También, se ha investigado el uso de la microfiltración como proceso de tratamiento de las aguas residuales de la industria del aceite obteniendo aguas ricas en componentes nitrogenados que puedan servir de sustitutas de fertilizantes nitrogenados (Kokkora et al., 2015).

Ultrafiltración (UF)

La ultrafiltración se lleva a cabo utilizando membranas con un diámetro de poro entre 0,005-0,1 μm (Tay y Jeyaseelan, 1995). Se utiliza principalmente para la separación de coloides de dicho rango de tamaño de partícula, lo que facilita la concentración, purificación y fraccionamiento de macromoléculas tales como proteínas, pigmentos y otros materiales poliméricos. Por tanto, se usa cuando queremos aislar moléculas de interés de las aguas residuales (Schafer, 2001). Puede usarse para la concentración de lípidos de las aguas residuales de la industria del aceite y es útil en la eliminación de materia orgánica (reflejada en un descenso de la demanda química de oxígeno) usada como operación aislada o como pretratamiento dentro de un proceso seguido de NF y/u RO (Paraskeva et al., 2007).

Generalmente, la UF no separa los componentes de bajo peso molecular del agua tan eficientemente como lo hace la nanofiltración y la ósmosis inversa. Por ejemplo, en la remoción de compuestos fenólicos el uso de UF retira un 45-70% y combinado con NF se alcanzan valores del 90-95% de eliminación de los compuestos fenólicos en aguas residuales procedentes de aceituna de mesa (García-Ivars et al., 2015).

Nanofiltración (NF)

La nanofiltración, al igual que la UF es capaz de separar a nivel molecular ya que posee un tamaño de poro de entre 0,001 y 0,01 μm , pudiendo retener partículas más pequeñas que la UF como metales pesados (Nędzarek et al., 2015) o compuestos fenólicos (Cassano et al., 2013). Sin embargo, el tamaño de poro es mayor que el de la ósmosis inversa. La nanofiltración, además se aplica con una presión menor que la ósmosis inversa lo que se traduce en un menor consumo de energía. Otra característica particular de la

nanofiltración es el uso de membranas cargadas lo que permite la retención selectiva de iones (Dasgupta et al., 2015).

Ósmosis Inversa (RO)

La ósmosis inversa es la tecnología de membrana más usada y comercializada. Consiste en revertir el proceso natural de ósmosis en el que un soluto concentrado en un medio pasa a otro de menor concentración a través de una membrana debido a la presión osmótica. Tiene un diámetro de poro en el rango iónico de 0,0003 a 0,01 μm . En la ósmosis inversa se ejerce una presión externa mayor a la presión osmótica con el fin de que los solutos pasen de la solución menos concentrada a la más concentrada (Tay y Jeyaseelan, 1995). Por tanto se puede usar como último paso de tratamiento donde se eliminan las sales y contaminantes pequeños de las aguas residuales (García-Castello et al., 2010).

Inconvenientes de las tecnologías de membrana

La aplicación de las tecnologías de membranas anteriores se encuentra limitada por el ensuciamiento o “fouling” de las membranas. El “fouling” es un problema irreversible que deriva en el deterioro de la vida media de la membrana. El “fouling” altera su selectividad y productividad, haciendo que el tratamiento de aguas residuales por métodos de membrana sea algunas veces económicamente inviable. El “fouling” se forma debido a la alta concentración de solutos cerca de la membrana durante el transcurso de la operación. El resultado es la formación de capas de solutos depositadas sobre la membrana que dificulta bastante la limpieza de la misma. Si la concentración de solutos es demasiado alta los sólidos pueden empezar a precipitar y unirse a la superficie de la membrana. Esta capa se vuelve impermeable de forma irreversible por lo que llegado a este punto la membrana se colmata.

El fouling es un proceso complejo que engloba el bloqueo de los poros de membranas y obstrucción de la misma, degradación química de la membrana y formación de una capa en su superficie debido tanto a microorganismos como a material orgánico o inorgánico. El resultado es la reducción de la capacidad de la membrana en términos de permeabilidad, selectividad y longevidad. Por todo ello, es necesaria la aplicación estricta de las operaciones de limpieza de las mismas para alargar la vida útil de las membranas (Stoller 2009; Dhaouadi y Marrot, 2010; Iorhemen et al., 2016).

2.7. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)

La oxidación química avanzada se basa en procesos físico-químicos capaces de producir profundos cambios en la estructura de los contaminantes. El concepto de “oxidación química avanzada” fue inicialmente establecido por (Glaze, 1987) y se refiere al proceso donde se generan radicales hidroxilo (OH^\bullet) en cantidad suficiente para el tratamiento de las aguas (Huang et al., 1993). En los últimos años, han surgido numerosos procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales tales como: Fenton, $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$; foto-Fenton, $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, ozonización, O_3 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, fotooxidación por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Amat et al., 2003; Lee et al., 2011; Kallel et al., 2009; Lucas y Peres, 2009), procesos similares a Fenton hetero- y/o -homogéneos, TiO_2/UV (El Hajjouji et al., 2009), ZnO/UV (Karunakaran y Anilkumar, 2007).

Estos procesos por tanto se diferencian en el agente oxidante, en el uso o no de luz ultravioleta y en la presencia y el tipo de catalizador utilizado (Chong et al., 2012). Todos tienen en común la generación *in situ* de radicales OH^\bullet que gracias a su elevado potencial de oxidación es capaz de degradar la materia orgánica parcial o completamente obteniendo sus productos inorgánicos en forma de CO_2 y H_2O . El potencial de oxidación de un oxidante es mayor cuanto mayor es su potencial de óxido-reducción (E^0). Comparando diferentes oxidantes (Tabla 2.12), el radical hidroxilo es uno de los oxidantes más reactivos y es teóricamente posible usarlo para transformar cualquier compuesto orgánico a inorgánico debido a su no-selectividad de sustrato.

Tabla 2.12. Potenciales de oxidación de agentes oxidantes. Tabla adaptada de (Kurniawan et al., 2006).

Tipo de agente oxidante	Potencial de oxidación, E^0 (V)
Fluorina	3,06
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno (atómico)	2,42
Ozono	2,08
Peróxido de Hidrógeno	1,78
Hiperclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Oxígeno (molecular)	1,23

En la práctica se ha probado su eficacia en la destrucción de contaminantes como los hidrocarburos halogenados (Munter, 2001) compuestos aromáticos tales como benceno, fenol y tolueno (De Luis, 2011), compuestos orgánicos volátiles (Biard et al., 2011), detergentes (Kos et al., 2011), tintas o pesticidas (Samadi et al., 2011), así como en contaminantes inorgánicos (Daskalaki et al., 2010). Las reacciones de POAs poseen, además, altas velocidades de reacción, entre 10^7 y $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Arslan-Alanton, 2003) y no requieren de un paso de eliminación de los grupos OH^\bullet ya que son especies muy reactivas que no perduran en el tiempo en un ambiente natural (Suzuki et al., 2015).

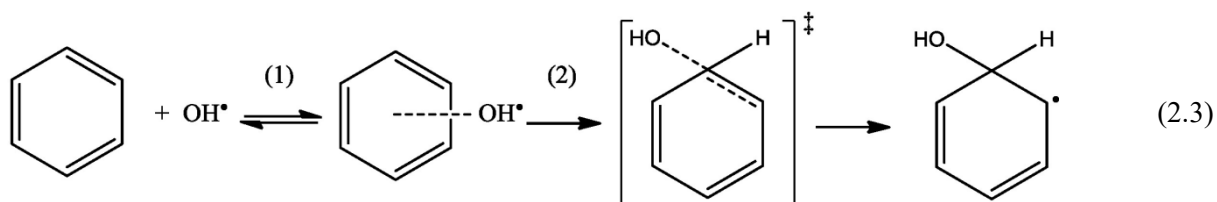
2.7.1. Reacciones participantes

Durante los procesos de oxidación avanzada se genera un pool de radicales hidroxilos que reaccionan con la materia orgánica dando lugar a compuestos oxidados. Las reacciones implicadas en el proceso de degradación son (Huang et al., 1993):

- 1) Adición de grupo hidroxilo (OH^\bullet)
- 2) Abstracción del hidrógeno
- 3) Transferencia de electrones
- 4) Fotooxidación

2.7.1.1. Adición de grupos hidroxilo.

Los radicales hidroxilos, al tener un exceso de electrones son capaces de donar un par de éstos para formar un nuevo enlace. La adición del grupo alcohol tiene lugar en los grupos aldehídos y cetonas para formar acetales (moléculas con dos grupos alcoxi ($\text{RO}-$) unidas a un mismo centro de carbono). De esta forma se agregan dos moléculas de un alcohol al grupo carbonilo y se elimina una molécula de agua. Esta reacción es por la que tiene lugar la fototransformación de los grupos bencenos (Ecuación 2.3) y sus derivados, los denominados BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) compuestos nitroaromáticos y clorofenoles presentes en algunas aguas industriales (Zhang et al., 2016). Ésta reacción por ejemplo está presente en la oxidación catalítica de la lignina a vanillina (Tarabanko et al., 2014), uno de los aldehídos más importantes a nivel industrial (Chávez-Sifontes y Domine, 2013).



2.7.1.2. Abstracción del hidrógeno.

La secuencia de reacciones puede explicarse mediante el proceso de oxidación que sufre la materia orgánica mediante el tratamiento con el sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. En él los radicales hidroxilos se generan por la fotólisis del peróxido de hidrógeno (explicado en el apartado 4). Posteriormente, los radicales hidroxilos reaccionan con compuestos orgánicos por abstracción del hidrógeno para producir radicales orgánicos (Legrini et., 1993):



Estas especies reaccionan con las moléculas de oxígeno disueltas del medio, dando lugar a peroxirradicales:



Luego, en presencia de un sustrato orgánico (R-H), los peroxirradicales abstraen un átomo de hidrógeno de R-H y generan un radical orgánico (R'), que por una serie de transformaciones químicas forman varios productos de oxidación (Serpone et al., 2017):



Además, el hidroperóxido es muy inestable y la radiación ultravioleta lo hidroliza dando lugar a nuevos radicales libres (Serpone et al., 2017):



La abstracción del hidrógeno es la reacción más común para los grupos orgánicos insaturados como olefinas (alquenos) y acetilenos (alquinos). En la Ecuación (2.8) se ilustra un ejemplo de la transformación de la acetona en su forma radicalaria (2-propenal), (Huang et al., 1993):



2.7.1.3. Transferencia de electrones.

Una parte muy importante de las reacciones químicas avanzadas son las reacciones de óxido-reducción que tienen lugar con los iones inorgánicos. Son la base, por ejemplo, del proceso de Fenton donde el agua oxigenada cede electrones al átomo de hierro II (Fe^{+2}) (Ecuación 2.9). Esto genera la formación de nuevos radicales hidroxilo que atacan la materia orgánica por los dos métodos anteriormente descritos.



Además, la transferencia de electrones ocurre entre el ozono y especies reactivas del oxígeno durante procesos de ozonización, como se verá más adelante (Hoigné, 1998).

2.7.1.4. Fotooxidación.

Las reacciones de fotooxidación consisten, como su propio nombre indica, en reacciones de oxidación inducidas por la luz. Dichas reacciones, en los procesos de oxidación avanzada, se puede dar de forma directa e indirecta. La directa tiene lugar cuando los contaminantes absorben fotones de un haz de luz lo suficientemente energética (rango UV-visible) como para producir rotura de enlaces. Dependiendo de las propiedades de las moléculas excitadas (geometría, momentos dipolares, acidez y basicidad, etc.), el exceso de energía deriva en diferentes transformaciones químicas tales como fotodisociaciones (homolíticas o heterolíticas), fotoionización, reordenamientos intramoleculares, isomerizaciones, abstracción de átomos de hidrógenos o dimerización (Xing et al., 2011).

Las moléculas orgánicas que se encuentran en las aguas de lavado de aceite y aceituna y que sufren procesos de fotooxidación son: carbohidratos, proteínas, lípidos así como otras moléculas orgánicas como son las mono- y poli-aromáticas. Un ejemplo claro que sucede en las aguas residuales de almazara es la rotura de las fibras vegetales como la lignina. La lignina es uno de los biopolímeros de mayor presencia en las plantas y por ello se encuentra también en las aguas residuales de la industria del aceite y la aceituna. Los fotones son absorbidos por las moléculas orgánicas de lignina y se disipan mediante la rotura de enlaces de la cadena carbonada dando lugar a radicales orgánicos que posee una alta reactividad debido a la posesión de electrones desapareados en la capa de valencia (Neuman et al., 1986; Kuzina et al., 2004; Lu y John, 2010; Chávez-Sifontes y Domine, 2013).

La energía de disociación de los alcoholes, ácidos carboxílicos y ésteres es de 42, 70 y 90 kcal/mol, respectivamente. Por lo que la fotólisis de los alcoholes es más fácil que la de los ácidos o ésteres. Una luz con una longitud de onda menor a 320 nm es suficiente para romper los enlaces alcohólicos y ácidos mientras que para romper los ésteres se necesita una longitud de onda por debajo de 223 nm (Evans et al., 2005).

La foto-oxidación indirecta se da cuando la luz ultravioleta cataliza la rotura del agua oxigenada (Ecuación 2.10). Los radicales hidroxilo, entonces se forman por la ruptura hemolítica de los dobles enlaces del oxígeno del peróxido de hidrógeno por acción de la luz ultravioleta, que reaccionarán con la materia orgánica mediante las reacciones anteriormente descritas (Kurniawan et al., 2006; Huang et al., 1993).



Existen diferentes métodos disponibles para la generación de radicales hidroxilos que, en función de si usan energía radiante o no, se pueden diferenciar en métodos fotoquímicos y métodos no-fotoquímicos (Tabla 2.13 y 2.14). Los procesos fotoquímicos de generación de radicales hidroxilo se basan en el aporte de energía, la cual absorben las diferentes moléculas del efluente (incluida las moléculas de agua) para alcanzar estados excitados que llevarán a las reacciones de oxidación. En los procesos no fotoquímicos la generación de radicales se lleva cabo por métodos que no incluyen el aporte de energía radiante.

2.7.2. Tratamiento con luz ultravioleta

La luz UV comprende la zona del espectro electromagnético que se encuentra entre los rayos Gamma (100 nm) y los rayos X (400 nm). Se definen cuatro regiones dentro del espectro electromagnético de la luz ultravioleta (Tabla 2.15).

La radiación UV, como se ha explicado en el apartado anterior, contribuye a la rotura de estructuras carbonadas de los contaminantes y conjuntamente con el oxidante adecuado contribuye a la formación de radicales hidroxilo. Por otra parte, el uso de la luz UV en las aguas residuales tiene una segunda función importante y que es la desinfección. La radiación ultravioleta empezó a usarse como desinfectante en el siglo XX debido a su efectividad y a la no producción de subproductos problemáticos que sí aparecían con otros tratamientos como en el uso del ozono o el cloro. La desinfección tiene lugar ya que los ácidos

nucleicos que conforman el ADN y ARN absorben en gran medida la radiación UV especialmente en torno a 260 nm y se ven afectados por radiaciones de 200-290 nm (Birtalan y Nunley, 2009).

Tabla 2.13. Métodos no-fotoquímicos de generación de radicales hidroxilo aplicados a efluentes líquidos y breve descripción del proceso (Munter, 2001; Bokare y Choi, 2014; Luan et al., 2017).

Métodos no-fotoquímicos	Breve descripción del proceso
Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) y Fenton-like reactions ($\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$)	En este método una sal de hierro II reacciona con el peróxido de hidrógeno en exceso de forma que se descompone el peróxido de hidrógeno catalíticamente en radicales hidroxilos entre otros.
Oxidación húmeda catalizada	Este proceso usa una masa de aire u oxígeno a elevada temperatura y elevada presión como agente oxidante. Se usan catalizadores para reducir las condiciones de temperaturas y presión.
Oxidación electroquímica: electroFenton, electroreducción y electrocoagulación.	Mediante reacciones anódicas directas o indirectas la energía eléctrica lleva a la formación in situ de oxidantes tales como los radicales hidroxilos.
Ozonización ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{catalizador}$ y $\text{O}_3/\text{álcali}$)	Se pasa una corriente de alto voltaje por una masa de aire seco u O_2 puro. Las moléculas de O_2 se disocian en átomos de O, que se agregan formando moléculas triméricas (O_3). Este gas de ozono es burbujado al agua para su descomposición en radicales hidroxilos.

La radiación UV puede producir hasta 50 daños en el ADN como puede ser la dimerización de nucleótidos contiguos impidiendo una correcta replicación del ADN y ARN; lo que lleva a la muerte celular (Ravanat y Doukia, 2016). Las aplicaciones prácticas de la luz UV (Tabla 2.15) depende de sus fuentes artificiales (Birtalan y Nunley, 2009; Hernández Muñoz, 2001).

En los último años, diferentes lámparas UV que emiten radiación en la región UV-C (xenón, mercurio, LEDs, etc.) han sido usadas por los investigadores para acelerar la oxidación de la materia orgánica (por AOPs) de las aguas residuales, especialmente, las lámpara de mercurio de baja y media presión (Gomathi Devi et al., 2011; Demarchis et al., 2015; Rodríguez-Chueca et al., 2015; Li et al., 2016; Rodríguez-Chueca et al., 2016; Guerrero-Latorre et al., 2016). Las lámparas de mercurio son piezas tubulares hechas de un material que permite el paso de la luz UV como puede ser cuarzo o sílice. El funcionamiento de estas lámparas se basa en la descarga del gas mercurio producida por un voltaje elevado a través de los electrodos. Cuando el vapor de mercurio excitado desciende a un nivel de menor energía se produce la emisión de la luz UV. El alcance efectivo de estas radiaciones llega hasta 30 cm desde la lámpara.

Las lámparas de mercurio de baja presión (Low Pressure Lamps “LP”) son cuasi- monocromáticas (185 y/o 254 nm) y normalmente presentan altas eficiencias y elevados tiempos de vida (superiores a 9000 horas). Este tipo de lámparas trabajan a baja potencia (5-80 W) y un rango de temperatura de 25-40 °C

(Schalk et al., 2006). Las lámparas de baja presión se usan principalmente para la desinfección de las aguas potables así como de las superficies de materiales debido a que la línea de resonancia a 254 nm está cerca del máximo del espectro de acción para la desinfección a 265 nm (Heering, 2004).

Tabla 2.14. Métodos fotoquímicos de generación de radicales hidroxilo aplicados a efluentes líquidos y breve descripción del proceso (Munter 2001; Bokare y Choi, 2014; Luan et al., 2017).

Métodos fotoquímicos	Breve descripción del proceso	Otras radiaciones electromagnéticas	Breve descripción del proceso
Fotólisis (UV)	Se irradia la solución acuosa con fotones de λ (150-400 nm) que son absorbidos por las especies presentes en las aguas donde se produce la generación de radicales hidroxilos.	Radiólisis	Emplea la energía de un haz de electrones acelerados que se pierde por el choque no elástico con las moléculas de agua.
Fotooxidación (UV/H ₂ O ₂ , UV/O ₃ , UV/O ₃ /H ₂ O ₂)	Además de la generación de radicales hidroxilos generados por fotólisis, las especies oxidantes absorben la luz UV generando un mayor pool de radicales hidroxilos.	Rayos gamma e irradiación con haz de electrones	Usando radiación ionizante de una fuente radioactiva o un acelerador de partículas, la radiólisis del agua produce especies radicales reducidas y oxidadas.
Fotocatálisis heterogénea (UV/catalizador y UV/catalizador/H ₂ O ₂)	Se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido debido a la absorción de luz UV o solar. Esto produce una diferencia de cargas entre la capa de banda y la capa de valencia generando un movimiento de electrones que excitan las moléculas adsorbidas por el catalizador.	Ultrasonidos	La aplicación de ondas de sonidos de alta frecuencia (20 kHz-1 MHz) genera cavitaciones acústicas transitorias o estables en las soluciones acuosas. Las cavitación incluye la formación, crecimiento y colapso de burbujas de presión que inducen la disociación térmica del agua a radicales hidroxilo
Foto-Fenton (UV/Fe ⁺² /H ₂ O ₂)	La generación de radicales hidroxilo se da por fotólisis, por fotooxidación y por la reducción de los complejos de hierro generados, regenerándose así el catalizador de Fenton.		

Para la desinfección del agua, ésta debe tener una turbidez por debajo de 15 ppm = 5 FTU para que no exista apantallamiento y la luz UV llegue a los microbios. Además, la exposición para la inactivación bacteriana debe ser de 16.000-30.000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ con una longitud de onda próxima a 254 nm, aunque dependerá del microorganismo a eliminar. La distancia máxima de la corriente de agua a las lámparas debe ser de 7,5 cm. Debe darse un tiempo superior a 2 min para que se alcance la temperatura adecuada antes de

desinfectar las aguas. Asimismo, los subproductos tóxicos generados de la desinfección en aguas potables son despreciables (Hernández Muñoz, 2001).

Tabla 2.15. Rangos de longitud de onda y usos de las diferentes regiones de la radiación ultravioleta.

Regiones	Rango de longitud de onda (λ , nm)	Aplicaciones
UV- vacío	100-200	Generación fotoquímica del ozono y oxidación avanzada (Heit et al., 1998; Gonzalez et al., 2004 y Zoschke et al., 2014), desinfección (Wang et al., 2010) y fotolitografía.
UV-C	200-280	Oxidación química avanzada, daño ADN, desinfección de agua, aire y superficies (elimina bacterias, virus, algas esporas y otros gérmenes).
UV-B	280-315	Oxidación química avanzada, técnicas analíticas y análisis forenses, fototerapia psoriasis (308-311 nm). Con tiempo de exposición suficiente tiene efecto germicida.
UV-A	315-400	Oxidación química avanzada, validación de billetes, secadero industrial, fototerapia, análisis forenses, bronceado (315-345 nm) Efecto germicida escaso.

Se ha estudiado el uso de lámparas UV de presión baja (UV-C) para degradar microcontaminantes presentes en las aguas tales como pesticidas, productos farmacéuticos, esteroides, medicamentos y compuestos usados en productos de belleza que a menudo no pueden ser degradados por las depuradoras de aguas residuales convencionales. A escala piloto industrial, la luz UV es capaz de degradar en un 98%, ciertos compuestos como: antipirina, cirpofloxacino o sulfamethoxazole bajo la exposición de 180 min con una irradiación media de 3,2 kJ/L. Sin embargo, otros como la cafeína o la carbamazepina sólo disminuyen en un 15 y 20% respectivamente (Miralles-Cuevas et al., 2017). Por lo que la degradación para este tipo de lámparas dependerá de la estructura del compuesto a eliminar y su absorbancia a 254 nm. Este estudio concluye que sólo la combinación de UV-C con oxidantes como el H_2O_2 es factible para la completa degradación de todos los micronutrientes.

Por el contrario, una lámpara de luz UV de media presión (Medium Pressure Lamp “MP”) tiene un menor tiempo de vida útil (en torno a 2000-2500 horas) y alcanza temperaturas (600-900 °C). Esta elevada temperatura desencadena que el mercurio vaporizado exista en varios estados de excitación, al pasar todos a un estado de menor energía se emite luz UV a diferentes longitudes de onda, normalmente desde 200-400 nm (Hernández Muñoz, 2001). Esto ayuda a la degradación de compuestos orgánicos ya que muchos de ellos tienen su máximo de absorción en este rango (Ao y Liu, 2017). Además, su intensidad de radiación es mayor lo que, en términos de oxidación, resulta en una tasa mayor de consumo de agente oxidante y consecuentemente mayor producción de radicales hidroxilo (Heering, 2004). Así los sistemas de mediana presión incorporan menor número de lámparas, ocupan menos espacio y requieren menos mantenimiento. Para ciertos contaminantes un tratamiento con UV-C realizado con una lámpara de media presión es suficiente, sin embargo, el uso de un oxidante adecuado propicia la aceleración de la degradación de la materia orgánica contaminante y su completa mineralización (Wang et al., 2012).

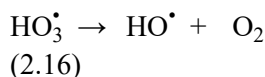
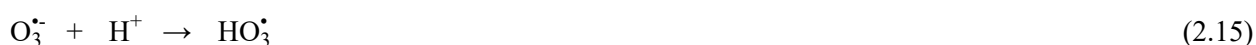
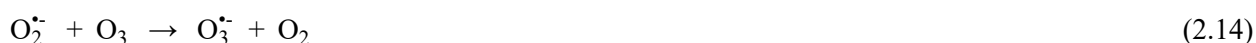
2.7.3. Ozonización

El ozono (O_3) es un oxidante muy fuerte ($E_0 = 2.08$ V, Tabla 2.12) y un desinfectante efectivo. La fuerza de absorción de la luz del ozono dada por el coeficiente de extinción (3300 L/(mol cm) a $253,7$ nm), es mucho mayor que el del H_2O_2 ($18,6$ L/(mol cm), Doré et al., 1990).

El ozono es capaz de atacar compuestos orgánicos con dobles enlaces, grupos funcionales específicos (OH, CH_3 y OCH_3) o átomos con carga negativa (N, P, O y S) directamente o mediante la formación de radicales hidroxilo llevando a la formación de ácidos carboxílicos como productos finales (Sioroua et al., 2015). Por este motivo, ha sido usado para la desinfección de aguas residuales urbanas e industriales (Cañizares et al., 2007).

La ozonización se usa en combinación con la luz ultravioleta o el peróxido de hidrógeno obteniendo altas eficiencias de degradación de materia orgánica (Chin y Berube, 2005). La combinación de procesos de oxidación puede mejorar la eficiencia del tratamiento gracias a la degradación sinérgica y a la formación de más radicales (Amat et al., 2005; Byung et al., 2003 y 2006). Además, el uso de luz ultravioleta permite una efectiva oxidación no sólo de la materia orgánica sino también de los compuestos inorgánicos (Bustos-Terrones et al., 2016).

Staehelin et al., (1984), Formi et al., (1982); Sehested et al., (1982) y posteriormente Hoigné (1998) describieron el proceso de generación de radicales OH^\bullet a partir de O_3 y H_2O_2 . Estos productos forman radicales hidroxilo a través de las siguientes reacciones:

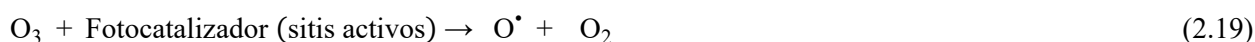


Una vez los radicales hidroxilos se forman, comienzan las reacciones de propagación para formarse nuevos radicales hidroxilo (Huang et al., 1993):



En la aplicación de esta técnica se trabaja a pH alcalino y se requiere una distribución homogénea del ozono, temperatura ambiente y presión. Además, el peróxido de hidrógeno formado durante la ozonización juega un papel muy importante en el proceso de tratamiento ya que mejora la descomposición del O_3 y por tanto la formación del OH^* (Chong et al., 2012). La reacción está limitada por la corta vida del ozono en soluciones alcalinas para la formación de la base conjugada reactiva HO_2^- .

En cuanto a la ozonización fotocatalizada cuyo mecanismo está bien detallado por Mehrjouei et al., (2015), la presencia de fotocatalizadores en el medio de oxidación y su capacidad de adsorción superficial tanto del ozono y especies del oxígeno, como de los contaminantes, puede cambiar esencialmente los mecanismos de oxidación por generación de nuevas especies reactivas del oxígeno generadas (2.19), las cuales reaccionan con moléculas de agua dando lugar a radicales hidroxilo.



Además, usando longitudes de onda por debajo de 310 nm, las moléculas de ozono y peróxido de hidrógeno pueden producir agentes reactivos del oxígeno de la siguiente forma:



Las moléculas de peróxido de hidrógeno pueden ser generadas como intermediarias en el proceso de descomposición del ozono o tras la reacción directa del ozono con compuestos aromáticos, insaturados y ácidos carboxílicos y metanol (Beltran, 2001; Garcia-Araya et al., 2010; Mena et al., 2012).

Principalmente, las reacciones fotocatalíticas comienzan por fotoexcitar la superficie de un fotocatalizador con radiación UV-Vis, que puede aportar la apropiada banda de energía para generar pares electrón-hueco fotoactivados. De esa forma los huecos de la banda de valencia fotogenerados reaccionan con las moléculas de ozono y los radicales del oxígeno (O^\bullet , O_2^- , O_3^\bullet) adsorbidos en la superficie del catalizador para generar radicales hidroxilos que actúan como aceptores de electrones disminuyendo la tasa de recombinación del par electrón hueco. La afinidad electrónica del ozono (2,1 eV) es mayor que la del oxígeno (0,44 eV) lo que puede promover las reacciones de catálisis en presencia del ozono más que las que tienen lugar en presencia de oxígeno (Pichat et al., 2000). Las moléculas de peróxido de hidrogeno también pueden reaccionar con los electrones fotoexcitados en la superficie del catalizador formando radicales hidroxilo.

Asimismo, se presume que los huecos fotogenerados pueden atacar directamente a las moléculas contaminantes adsorbidas en la superficie del catalizador o reaccionan con las moléculas de agua en condiciones ácidas o con aniones hidróxidos en condiciones alcalinas para producir nuevos radicales hidroxilo.

Los radicales hidroxilo producidos reaccionan con la materia orgánica de forma no selectiva y los descompone en sustancias menos dañinas (Reacciones Participantes, Mehrjouei et al., 2015).

Ventajas e inconvenientes de la ozonización

Una de las posibles desventajas de la ozonización es la formación de una gran cantidad de compuestos refractarios obtenidos al final del proceso (normalmente ácido carboxílicos). Es por ello, por lo que algunos autores recomiendan realizar un proceso biológico posterior (Cañizares et al., 2007).

Además, el ozono debe ser generado con un generador de ozono usando oxígeno puro (Amr y Aziz, 2012) o aire ya que no se puede almacenar debido a su gran inestabilidad; de hecho, debe ser generado in situ con el correspondiente gasto de energía.

El uso del ozono en combinación con un catalizador y luz ultravioleta (O_3 /catalizador/UV) junto con un diseño óptimo del experimento mejora la capacidad de degradación en comparación con el tratamiento por ozonización y por fotocatálisis por separado, debido a la formación de un mayor número de radicales reactantes de hidroxilo (Mehrjouei et al., 2015).

2.7.4. Oxidación con aire húmedo

La oxidación con aire húmedo “Wet air oxidation, WAO” es una oxidación térmica donde se descompone la materia orgánica en CO_2 y H_2O por acción del aire o de oxígeno puro a temperaturas en el rango de 150 a 370°C y/o presiones de 10 a 220 bares (Gomes et al., 2007).

Este método se conoce por tener un gran potencial para el tratamiento de aguas residuales con una carga orgánica moderada o alta ($COD \approx 10\text{--}100\text{ g } O_2/L$) aunque a menudo en los estudios presentes en la bibliografía, se rebaja el contenido orgánico por dilución, centrifugación u otra técnica antes de ser aplicada. La eficiencia del proceso puede ser mejorada usando un catalizador apropiado así como un aporte de peróxido de hidrógeno.

En la oxidación húmeda catalizada, los sustratos orgánicos, en principio, son carbonizados y después, el oxígeno disuelto reacciona catalíticamente con la superficie del centro carbonado dando lugar a peróxido de hidrógeno que se descompone para formar oxígeno y radicales hidroxilo. Estos radicales reaccionan con el carbono formando dióxido de carbono (oxidación autocatalítica). Así por ejemplo, sustratos como el ácido acético que no carbonizan por debajo de los 300 °C pueden ser degradados más rápidamente por WAO (Katsoni et al., 2008).

A pesar de que, normalmente, un metal o un óxido metálico no soportado dan buenos resultados en la catálisis, recientemente se están estudiando catalizadores soportados para la oxidación húmeda catalítica basados en metales nobles y metales de transición. Sin embargo, los catalizadores a menudo sufren desactivación debido a la deposición de grupos carbónicos en la superficie o por pérdida de la fase activa en un medio caliente y ácido (Minh et al., 2008).

2.7.5. H₂O₂ como agente oxidante

El peróxido de hidrógeno es el siguiente oxidante en potencial de oxidación después del ozono ($E^0 = 1,78$ eV) y ha sido ampliamente usado como agente oxidante debido a su carácter inocuo y a su precio. El agua oxigenada genera radicales hidroxilo que no son estables por lo que fácilmente reaccionan para dar lugar a la mineralización de los compuestos orgánicos.

El poder oxidativo del peróxido de hidrógeno puede verse aumentado por el uso de catalizadores (metales de transición). En el caso de su combinación con catalizadores de hierro II (Fe⁺²), la reacción de óxido-reducción que tiene lugar en el tratamiento de las aguas residuales se conoce como Fenton y su uso con sales de hierro III (Fe⁺³) se refiere como “Fenton-like” reactions o reacciones parecidas a Fenton. Ambas combinaciones, no sólo contribuyen a la formación de radicales hidroxilo, sino que además, a través de los iones de hierro III generados durante la oxidación, se promueve la eliminación de otros contaminantes por coagulación y sedimentación (Cañizares et al., 2007).

La reacción de Fenton es una reacción redox donde existe una transferencia de electrones entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro, generando así radicales OH[•]. El proceso de generación de radicales hidroxilo fue descrito por (Pignatello et al., 2006). Los iones de hierro II se oxidan a hierro III al ceder un electrón al peróxido de hidrógeno. Éste se descompone en iones hidroxilo que se radicalizan por la cesión de dichos electrones (2.22).



Algunos autores (Lipczynskakochany, 1991; Alegria et al., 2003; Pignatello et al., 2006) afirman que además la reducción de iones férrico a ferroso es posible y consume agua oxigenada sin embargo su constante de reacción es mucho menor que la del paso de hierro II a hierro III (Ecuación 2.23).



El mecanismo completo de la reacción de Fenton ha sido postulado por diferentes autores de forma diferente. Lo que sí está claro es que los radicales hidroxilo pueden reaccionar, además, de con la materia orgánica, con nuevas moléculas de agua oxigenada y con los iones de hierro II formando nuevos radicales de H[•] y O[•] (Kurniawan et al., 2006; Deng y Zhao, 2015).

El uso de la luz ultravioleta conlleva a un proceso mejorado de Fenton conocido como foto-Fenton. La gran diferencia entre ambos, es el efecto que tiene la luz ultravioleta sobre el proceso global de degradación. Aquí, aparte de las reacciones producidas por los reactivos de Fenton tienen lugar todas las reacciones implicadas en la fotoxidación directa e indirecta de la materia orgánica (Badawy et al., 2006).

Según la teoría de las bandas, todo material metálico presenta la banda de valencia y la de conducción superpuestas de forma que los electrones pasan de unas a otras. La radiación con luz ultravioleta permite principalmente, la transferencia de electrones desde las especies electrogeneradas a los complejos de hierro, dando lugar a sus especies reducidas (Ecuaciones 2.24 y 2.25) de forma que se regenera de nuevo el catalizador que puede entrar de nuevo en el proceso de Fenton. Por tanto, con el uso de la luz ultravioleta

se pretende reducir la carga de catalizador o mejorar la capacidad catalítica del mismo y puede ser usada tanto en reacciones homogéneas como en heterogéneas (Wang et al., 2016). Estudios previos han comparado los procesos de tratamiento de Fenton y foto-Fenton (Rizzo et al., 2008) usando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ con y sin acción de luz UV obteniendo un $\%\text{DQO}_{\text{eliminación}}$ de 81 y 93%, respectivamente. Las diferencias se atribuyen a la mayor producción de radicales hidroxilo por parte de la reacción de foto-Fenton, ya que la regeneración de Fe^{+3} a Fe^{+2} es más lenta.

Además, la radiación ultravioleta produce la fotólisis del agua oxigenada para formar nuevos radicales hidroxilo según la ecuación 2.21 (Wang et al., 2016; Machulek et al., 2012). La fotólisis en este caso requiere de luz ultravioleta, ya que con luz solar la degradación es prácticamente despreciable (Haranaka et al., 2017).



La radiación ultravioleta permite la fotooxidación directa de materia orgánica mediante la desestabilización de estructuras carbonadas. Por ello, es importante determinar experimentalmente el tiempo de exposición a la luz ultravioleta. Debe ser el más corto posible para evitar un elevado consumo de electricidad, el cual representa el 60% de los costes operacionales. Sin embargo, si el tiempo de exposición es demasiado corto los intermediarios formados podrían tener una estructura recalcitrante parecida a la inicial y no ser biodegradable (Badawy et al., 2006).

Ventajas e inconvenientes de la técnica

El uso del peróxido de hidrógeno como oxidante, presenta ventajas en comparación con otros métodos del tratamiento químico y fotoquímico y que pueden resumirse en su disponibilidad comercial, su estabilidad térmica y su almacenamiento in-situ, infinita solubilidad en agua y no tiene problemas asociados por transferencia de materia con gases. Pues, su uso requiere un capital bajo (Legrini et., 1993).

El proceso de Fenton tiene la ventaja de ser altamente eficiente y a la vez simple ya que opera a condiciones ambientales de temperatura ($\sim 20^\circ\text{C}$) y presión (1 atm). Gracias a estas ventajas el proceso de Fenton ha sido usado en el tratamiento de muchos tipos de aguas residuales, tales como industria del aceite, textil, de laboratorio, de pesticidas, cosmética, etc. (Rivas et al., 2003; Ramirez et al., 2005; Badawy et al., 2006; Benatti et al., 2006; Tekin et al., 2006; Arslan-Alaton, 2007; Bautista et al., 2007; Catalkaya et al., 2007; Kušić et al., 2007; Bianco et al., 2011; Pintor et al., 2011).

Pero la principal desventaja de los procesos de degradación basados en los radicales hidroxilos radica en el efecto scavenging dado por moléculas que reaccionan con los grupos OH atrapándolos y evitando así que reaccionen con la materia orgánica. Entre ellos, los que tiene mayor eficiencia de atrapamiento son los iones carbonato y bicarbonato (Legrini et., 1993).





Debido a estas dificultades, se ha estudiado la posibilidad del uso de catalizadores heterogéneos. Los catalizadores heterogéneos son más fáciles de reutilizar debido a que la catálisis sólo tiene lugar en la superficie del catalizador, la etapa de adsorción de los oxidantes y la materia degradable a la superficie del catalizador así como la difusión del catalizador son pasos claves (Yang et al., 2016).

Además, del uso de luz UV (Dehghani et al., 2014; Pouran et al., 2015), existen otras mejoras del proceso de Fenton con el fin de mejorar la degradación como son: la electrogeneración continua de peróxido de hidrógeno en agua (Fourcade et al., 2013), el uso de ultrasonidos (Wang y Shih, 2015) o de microondas (Carta y Desogus, 2013).

2.7.6. Factores que afectan a la reacción de foto-Fenton

2.7.6.1. pH

El pH es un parámetro importante a la hora de llevar a cabo la oxidación química. El catalizador de hierro puede verse afectado en su actividad tanto a pH básico como ácido y su óptimo vendrá influenciado por el soporte, la naturaleza del catalizador y las moléculas con las que formen compuestos. Lo que sí está claro es que cada catalizador tiene un rango óptimo de actuación.

En el caso de las reacciones Fenton homogéneas, muchos investigadores coinciden en que el rango óptimo de operación se sitúa en $\text{pH} = 2,5-3,0$. Valores superiores a este valor ($\text{pH} > 3,0$) conducen a la formación de complejos de hierro que precipitan formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ perdiendo su capacidad de catálisis, haciendo que la reacción de oxidación sea menos efectiva (Machulek et al., 2012). Además bajo condiciones de pH alcalino ($\text{pH} \sim 8$) la descomposición del agua oxigenada para generar radicales hidroxilo se inhibe por la ausencia de protones H^+ (Zhang et al., 2012). Por tanto la reacción de foto-Fenton también requerirá un estricto control del pH para asegurar que las especies de $\text{Fe}(\text{II})$ y $\text{Fe}(\text{III})$ cumplan con sus respectivas funciones dentro del mecanismo de reacción, evitando la precipitación de especies de oxihidróxidos de hierro inactivas y se consiga por tanto maximizar la concentración de especies fotoactivas.

Existen diferentes estudios sobre el tratamiento de aguas residuales por foto-Fenton a pH neutros o cercanos a la neutralidad. Para evitar la precipitación de las sales de hierro y una correcta operación, se utilizan agentes quelantes de hierro. Éstos forman complejos con las especies de $\text{Fe}(\text{III})$ de forma que no precipitan, absorben la radiación UV y permiten su reducción a $\text{Fe}(\text{II})$. Algunos quelantes estudiados son oxalato, citrato, etilendiamina-N, ácido N-disuccínico (EDDS), EDTA, ácido nitriloacético. Debido a la falta de presencia de estos agentes en las aguas residuales industriales y urbanas su adición es indispensable si se quiere operar a pH cercanos a la neutralidad. Sin embargo, estos agentes son a menudo difíciles de biodegradar y presentan ecotoxicidad. Además, dependiendo del tipo de quelante, el pH, la concentración de $\text{Fe}(\text{III})$ y la estabilidad de formar complejos, se utilizarán unas concentraciones u otras de agentes quelantes pudiendo elevar en gran medida el TOC inicial de las aguas por adición de compuestos orgánicos (Clarizia et al., 2017). Estos métodos se han usado para incrementar la capacidad del hierro de absorber la

radiación solar en diferentes investigaciones (Murillo-Sierra et al., 2017; Expósito et al., 2018; Foteinis et al., 2018).

2.7.6.2. Concentración de H₂O₂

El H₂O₂ juega un papel crucial en la degradación de la materia orgánica por oxidación avanzada. La concentración de H₂O₂ óptima debe ser determinada experimentalmente (Agabo y Hodaifa, 2017). Concentraciones insuficientes de H₂O₂ conlleva una menor degradación catalizada de la materia orgánica debido a la menor cantidad de radicales hidroxilos generados. Concentraciones que exceden a la óptima, no mejoran el proceso de degradación de materia orgánica e incluso pueden tener efectos negativos en los microorganismos en el subsecuente tratamiento biológico, debido a la presencia de H₂O₂ residual (Wang et al., 2016).

Asimismo, en presencia de una alta concentración de H₂O₂ se produce el “efecto scavenging” o de secuestro (Ecuación 28-29). El “efecto scavenging” ocurre en cualquier reacción donde haya un reactivo en exceso de forma que los grupos que más reaccionan de forma aleatoria e indeseada con ellos mismos o con otras moléculas presentes con las que en condiciones normales difícilmente reaccionarían. En este caso, con el exceso de grupos hidroxilo se forman otras especies menos reactivas del oxígeno tales como los radicales hidroperóxidos y organoradicales. La presencia de estos grupos disminuye la eficiencia de la degradación de la materia orgánica por la menor formación de los radicales hidroxilos altamente reactivos (Nieto et al., 2009).



Este hecho podría ser una de las explicaciones por las que la adición de agua oxigenada en diferentes bloques de adición o de forma continua produce mejores resultados de degradación que la adición en un único paso (Zhang et al., 2012).

2.7.6.3. Efecto del Catalizador

Un aumento de la dosis del catalizador, por lo general, beneficia la degradación de materia orgánica de las aguas residuales, siempre y cuando no exceda demasiado la cantidad óptima. Una elevada carga de catalizador tanto en procesos heterogéneos como homogéneos afecta a la reacción debido al “efecto scavenging”. En este caso, si la carga de catalizador en la solución excede el rango óptimo, los radicales hidroxilo generados podrían ser consumidos por el catalizador (2.30) y formar intermediarios sin utilidad degradativa (Badawy et al., 2006).



A pesar de tener una elevada eficiencia, la catálisis homogénea en el tratamiento por foto-Fenton tiene la limitación de usar cantidades de hierro que luego quedan en el agua tratada y no cumple con los niveles

permitidos por la legislación (González-Bahamón et al., 2011). Por lo que deben ser retirados en una nueva operación como la separación físico-química. Igualmente, elevadas cantidades de catalizador se traducen en la generación de más volumen de lodo final y mayor toxicidad; especialmente, si no se realiza una etapa de eliminación del catalizador después de la oxidación (Wang et al., 2016). Pues, la cantidad de catalizador a usar debería ser optimizada, así como la forma en que se presentan los iones de hierro en las diferentes moléculas complejas comercializadas.

En este sentido, una solución puede ser el empleo de catalizadores sólidos fáciles de recuperar (González-Bahamón et al., 2011). Una de las principales diferencias entre los catalizadores para las reacciones de oxidación avanzada en fase homogénea y heterogénea es la efectividad de la catálisis que se traduce en la cantidad de catalizador a usar. Así, en procesos de Fenton con catálisis heterogénea sin combinar con otro tipo de efecto físico, la carga del catalizador sólido usado se encuentra entre 1 y 10 g/L, mientras que para la catálisis homogénea el rango de catalizador usado se encuentra entre 200–500 mg L para aguas residuales industriales (Wang et al., 2016). En general, conviene hacer estudios de reutilización y estabilidad del catalizador en los procesos heterogéneos.

En las tecnologías heterogéneas fotoasistidas, usadas hoy en día, se utiliza el catalizador TiO_2 debido a su estabilidad química, su bajo coste y relativa baja toxicidad para los humanos y el medio ambiente (Lima et al., 2017).

El TiO_2 al ser un material semiconductor, las bandas de valencia y de conducción no se superponen pero la diferencia energética para pasar de una banda a otra es tan pequeña que con un aporte de energía igual o superior ($h\nu > E_{bg} = 3,2 \text{ eV}$) algunos electrones consiguen saltar de forma que aparece un electrón libre capaz de moverse a través de la red en presencia de un campo eléctrico y en el átomo al que se asociaba el electrón aparece un defecto de carga negativa, es decir, una carga positiva, que se denomina hueco (Ibhadon et al., 2013), ecuación (2.31).



Aunque, algunos pares de electrón-hueco puedan recombinar y liberar la energía en forma de calor, algunos de los electrones excitados y los huecos pueden contribuir a las reacciones redox (como la reacción de Fenton) en la superficie del semiconductor. De esa forma, los huecos de la banda de valencia fotogenerados reaccionan con el agua y oxi-iones adsorbidos en la superficie del catalizador para generar radicales hidroxilos (Elmoll y Chaudhuri, 2010; Uğurlu y Karaoğlu, 2011). Los radicales hidroxilos reaccionan rápidamente con las moléculas orgánicas adsorbidas a la superficie mediante las reacciones anteriormente descritas. Debido a que las reacciones de los huecos son más rápidas que la de los electrones, las partículas bajo iluminación contienen un exceso de electrones. La eliminación de este exceso de electrones es necesaria para la completa oxidación para evitar la recombinación del hueco-electrón. La molécula aceptora de electrones disponible en este caso es el O_2 , que forma radicales superóxido por acción de los electrones.

En condiciones ácidas el ion superóxido combina con protones para formar hidroperóxidos radicales y reaccionan con la banda de conducción electrónica para formar iones hidroperóxidos. Éstos reaccionan con protones para formar peróxido de hidrogeno. El peróxido de hidrógeno se rompe por la banda de

conducción de electrones dando lugar a radicales e iones hidroxilo (Ibhadon et al., 2013). La recombinación electrón–hueco puede ocurrir y por eso se ha sugerido que la adsorción de la materia orgánica a la superficie de la partícula fotocatalizadora es un prerequisite para una correcta degradación. Estos metales semiconductores pueden servir de fotocatalizadores a pesar de que su eficacia se puede ver alterada por una muy eficiente recombinación de electrón-hueco.

Los principales inconvenientes del uso del TiO_2 , al igual que los de otros catalizadores sólidos suspendidos, son la agregación de partículas, la formación de fango, la disminución de la eficacia de la catálisis, la inviabilidad del tratamiento en un flujo continuo y los costes inherentes derivados de la separación del catalizador (Sampaio et al. 2011; Lima et al., 2017). Por ello, se han desarrollado diferentes técnicas para superar estas limitaciones como: el uso de catalizadores con carácter magnético, combinación con plantas o inmovilización en películas o cubiertos con soportes fijos (Yoon et al., 2011; Silva et al., 2012; Liu et al., 2015; Píšťková et al., 2015). En concreto, los sistemas basados en catalizadores de hierro inmovilizados permiten la posibilidad de trabajar a un rango de pH mayor (Martínez et al., 2005).

2.7.6.4. Temperatura

A pesar de que, normalmente, se trabaja a temperaturas ambientales en la reacción de Fenton (25-30 °C), existen algunos estudios donde se usan altas temperaturas debido a que los propios efluentes ya poseen elevadas temperaturas (como es el caso de los producidos en la industria textil) y que el aumento de temperatura podría suponer una reducción de la cantidad del catalizador usado. Cuando la temperatura aumenta, se le aplica al sistema más energía por lo que es más fácil alcanzar la energía de activación y se acelera la reacción. Sin embargo, cuando la temperatura excede los 40 grados hay diferencias en los resultados. Con el aumento de temperatura, se produce más cantidad de radicales hidroxilo. Un exceso de radicales puede llevar al efecto scavenging anteriormente descrito, donde los radicales hidroxilo son secuestrados por las mismas moléculas de agua oxigenada (Ecuación 2.32).



La mejora de la tasa de reacción, dependerá de si el catalizador tiene una energía de activación menor que la de la reacción representada en la (ecuación 2.32). Por lo que, una temperatura específica óptima debe ser determinada experimentalmente y dependerá en su mayoría del catalizador usado (Wang et al., 2016).

2.7.6.5. Luz ultravioleta

El efecto de la luz UV en las ARA depende de la intensidad de la radiación, el tiempo de exposición y la transmisión de UV en las ARA. La intensidad de la radiación vendrá determinada por la lámpara usada. Depende de la función que se le quiera dar se seleccionará una lámpara con una intensidad u otra. Por ejemplo, las lámparas de media presión al tener un rango de emisión de UV más amplio permiten la fotólisis más eficiente de oxidantes como H_2O_2 (190 – 240 nm) u O_3 (240 – 280 nm) en contraste con las lámparas de baja presión que emiten en 185 o 254 nm más comúnmente usadas para desinfección.

La transmisión de la luz UV puede disminuir debido a los sólidos en suspensión de las ARA y por tanto se deben optimizar la intensidad (mediante el uso de diferentes lámparas) y el tiempo de exposición con el fin de alcanzar la degradación deseada. Además, debe garantizarse la limpieza de la lámpara o de la camisa que cubra la lámpara para que la radiación ultravioleta penetre cómodamente en el agua a tratar. Una buena forma de evitar la acumulación de material residual sobre la superficie de las mismas es colocar las lámparas de forma vertical y permitir el flujo por gravedad del agua residual a tratar (Hernández Muñoz, 2001).

2.8. APLICACIÓN DE LOS PAOs A LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARA

La oxidación avanzada hace 20 años se explicaba básicamente en términos de ozonización y ha evolucionado con el tiempo a la oxidación electroquímica y posteriormente a los tratamientos de Fenton (Tabla 2.16).

El tratamiento de las ARA por diferentes sistemas de oxidación avanzada ha sido estudiado tanto a escala de laboratorio como a nivel de planta piloto, donde predominan los estudios realizados de ozonización (Benitez et al., 1997; Andreozzi et al., 1998; Beltran-Heredia et al., 2001; Karageorgos et al., 2006; Tsintavi et al., 2013). Debido a las ventajas que conlleva el uso del ozono en el tratamiento de aguas residuales. En concreto, para efluentes procedentes de almazara se ha estudiado su uso ya sea como combinación con otras operaciones (degradación biológica, floculación, UV o como comparación con otros tratamientos de oxidación avanzada (Andreozzi et al., 1998; Mehrjouei et al., 2015; Cañizares et al., 2007) obteniéndose unos valores de ~ 70% de eliminación de fenoles totales y de alrededor de entre 5-70% de DQO en alpechines. Según la literatura, esto queda explicado por la formación de intermediarios a elevadas concentraciones (sobre todo de ácidos carboxílicos) que no pueden ser oxidados posteriormente y consecuentemente se acumulan en el sistema.

El H_2O_2 como agente oxidante también ha sido estudiado en su uso para el tratamiento completo de las aguas residuales. En concreto, predominan los diseños que combinan la oxidación por Fenton con operaciones de tratamiento biológico (Badawy et al., 2006; Martínez Nieto y Hodaifa, 2007; Lucas y Peres, 2009; El-Gohary et al., 2009b; Vlyssides et., 2017). A estas escalas, muchos estudios centran sus esfuerzos en el diseño y uso de catalizadores (TiO_2) que puedan ser fotoactivados por luz solar en lugar de luz ultravioleta artificial con el fin de obtener un ahorro energético en el proceso, sin embargo, los resultados aún no son prometedores (Gernjak et al., 2004).

En el caso de la oxidación húmeda catalítica, su uso en las ARA va encaminado al pretratamiento para la transformación de los compuestos bioresistentes con el fin de acondicionar las ARA para un posterior tratamiento biológico (Minh et al., 2008). Una combinación de la oxidación por H_2O_2 y CWAO puede usarse además para degradar la material orgánica de las ARA (Najjar et al., 2007; Chakchouk et al., 1994).

A continuación (Tabla 2.16) se resumen los diferentes tratamientos usados donde se especifican las condiciones de operación y la reducción de materia orgánica alcanzada.

Tabla 2.16. Tratamientos de oxidación avanzada aplicados a las ARA y sus porcentajes de degradación de materia orgánica en términos de DQO.

Proceso de producción de aceite	Condiciones iniciales de las ARA	Proceso aplicado	Condiciones de operación	%DQO eliminada	Referencias
No especificado	Diluida previamente a la biooxidación	CWAO en rector de mezcla perfecta	[Cat*] = 10-15 mg FeSO ₄ /L, 800 ml OMW; 4,5-5,0 pH; H ₂ O ₂ = 10% estequiom.	77	(Chakchouk et al., 1994).
Prensa	DQO ₀ = 112 g O ₂ /L. centrifugada y filtrada para eliminar los sólidos totales y diluida 50%	Ozonización + digestión anaerobia	Reactor mezcla completa 1,2 L	6,2	(Benitez et al., 1994)
3-Fases	Sin diluir	Ozonización + digestión anaerobia	pH = 8, 1-7 h	-	(Andreozzi et al., 1998)
2 Fases	DQO ₀ = 34,1 g O ₂ /L. Diluida con agua destilada 10% (v/v)	Ozonización + Aerobiosis (reactores de mezcla perfecta en flujo discontinuo)	O ₃ (40 L/h): T = 20 °C; 1,73 kPa P _{O3} ; pH = 7; X _{fango activo} = 0,59 g/L	12,2 + 82,5 (respectivamente) Total = 84,6%	(Benitez et al., 1999)
2 Fases	DQO ₀ = 42,0 g O ₂ /L. Diluida con agua destilada 10% (v/v)	Aerobiosis + Ozonización (reactores de agitación completa con flujo discontinuo)	O ₃ (40 L/h); T = 20°C; 1,69 kPa P _{O3} ; pH = 7; X _{fango activo} = 0,53g/L	73,6 + 30,3 (respectivamente) Total = 81,8	(Benitez et al., 1999)
No especificado	DQO ₀ = 3,3 g O ₂ /L. Diluida 50% (v/v)	Oxidación húmeda supercrítica	P = 25,0 MPa T = 500 °C t = 3 min	99,9	(Rivas et al., 2001a)
No especificado	Diluida 10 veces con aguas residuales industriales	Oxidación húmeda catalítica con H ₂ O ₂ (CWAO)	[Cat] = 2 g CuO-C g/L y 2 Pt-I ₂ O ₃ g/L T = 180 °C ; P = 7 MPa ; t = 6 h	~ 50	(Rivas et al., 2001b)

Tabla 2.16. (Continuación) Tratamientos de oxidación avanzada aplicados a las ARA y sus porcentajes de degradación de materia orgánica en términos de DQO.

Proceso de producción de aceite	Condiciones iniciales de las ARA	Proceso aplicado	Condiciones de operación	%DQO eliminada	Referencias
No especificado	35-45 g O ₂ /L	Decantación/ floculación + 15 min Fenton + foto-Fenton solar en reactor de película descendente (FFR)	pH = 2,8; [Fe] = 5 mM; [H ₂ O ₂] = 5 g/L; T ≈ 30 °C; t = 18h	88	(Gernjak et al., 2004)
Balsas de evaporación de 3-Fases	Agua inicial diluida con agua destilada (>10% v/v) hasta DQO = 1100 mg/L	Ozonización. Reactor semi-discontinuo	60 mg/L ozono	60	(Karageorgos et al., 2006)
3-Fases	Diluida a DQO ₀ = 2,8 g/L.	Oxidación húmeda catalítica (CWAO)	T = 200 °C; P _{O2} = 0,69 MPa ; t = 8 h; Catalizador: Pt/C	100	(Gomes et al., 2007)
2-Fases	Aceite/Aceitunas, 1/1	Planta piloto: Sediment.+ Fenton + Neutralización + Coagulación + Filtración	[H ₂ O ₂] = 5% p/v(16v) FeCl ₃ :H ₂ O ₂ = 0,25 g/g pH ≈ 3; T = ambiente	76	(Martínez Nieto y Hodaifa, 2007)
De Prensa (ultrafiltrada) y 3fases	Centrifugada y diluida Fd: 1-70	CWAO + reactor de filtro anaerobio	[Catalizador] = 0.5 g de 3% Ru/ZrO ₂ Mel ex NO; 190 °C; 70 bar	CWAO 60	(Minh et al., 2008).
3-Fases	DQO ₀ = 135 ± 4 g/L. Diluida 1% y Microfiltración (0,45 µm).	UV/TiO ₂ + Bombeo O ₂	[Catalizador] = 1 g TiO ₂ /L Modelo lámpara UV :TLAD Philips 415W/05 emission _{max} = 365 nm	22	(El Hajjouji et al., 2009)
Prensa	DQO ₀ = 2 g O ₂ /L. Filtrada y diluida 30 veces con agua destilada	Fenton. Tanque agitado de vidrio discontinuo	T = 30 °C; pH = 3,5 H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 15 (molar) H ₂ O ₂ /COD = 1,75 (peso) Catalizador FeSO ₄ ·7H ₂ O	70	(Lucas y Peres, 2009)

Tabla 2.16. (Continuación) Tratamientos de oxidación avanzada aplicados a las ARA y sus porcentajes de degradación de materia orgánica en términos de DQO.

Proceso de producción de aceite	Condiciones iniciales de las ARA	Proceso Aplicado	Condiciones de operación	%DQO eliminada	Referencias
No especificado	DQO ₀ = 102,9 mg O ₂ /L. Dilución (1/4, ARA/agua de grifo)	Sedimentación + Fenton (WHPCO) + 2UASB	Fenton: pH = 3; t = 90 min, Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ = 1:10; H ₂ O ₂ = 34,3 g/L [Catalizador] = 14 g FeSO ₄ ·7H ₂ O/L UASBs: pH= 3,8-5,2; t _R = 24 h; T = 16-30 °C SSV _{fango activo} = 20 g/L	77	(El-Gohary et al., 2009b)
Prensa	diluida y filtrada	TiO ₂ dopado con glucosa	[Catalizador] = 0,25 g TiO ₂ + 0,018 g glucosa Luz visible (400–800 nm) T = 25°C; t = 24 h	> 70 CFTs	(Cuomo et al., 2015)
3-Fases	Papel de filtro + 50% diluida	nano-TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV + biológico (hongo)	[Catalizador] = 1g/L, t = 2 h H ₂ O ₂ = 17 g/L Lámpara UV modelo: Spectroline XX15F/B; emisión _{max} = 312 nm	38 (Sin hongo) y 31 (CFT _{eliminada})	(Nogueira et al., 2015)

2.9. BIBLIOGRAFÍA

- Agabo García C, Hodaifa, G (2017). Real olive oil mill wastewater treatment by photo-Fenton system using artificial ultraviolet light lamps. *J Clean Prod.* 162:743-753.
- Agencia Andaluza de la Energía .Junta de Andalucía (2013). Informe de Infraestructuras Energéticas provincia Jaén.
- Aguilera MP, Beltrán G, Sanchez-Villasclaras S, Uceda M, Jiménez A (2010). Kneading olive paste from unripe ‘Picual’ fruits: I. Effect on oil process yield. *J Food Eng*, 97:533-538.
- Akdemir EO, Ozer A (2009). Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater. *Desalination* 249:660-666.
- Alba Mendoza J, Hidalgo Casado F, Ruiz Gomez MA, Martinez Roman F, Moyano Perez MJ, Cert Ventula A, Perez Camino MC, Ruiz Mendez MV (1996). Características de los aceites de oliva de primera y segunda centrifugación. *Grasas y Aceites* 47(3):163-181.
- Albuquerque JA, González J, García D, Cegarra J (2004). Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technol*, 91(2):195-200.
- Albuquerque JA, González J, García D, Cegarra J (2006). Measuring detoxification and maturity in compost made from "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technol*, 91:195-200.
- Al-Mallahi J, Furuichi T, Ishii K (2016). Appropriate conditions for applying NaOH-pretreated two-phase olive milling waste for codigestion with food waste to enhance biogas production. *Waste manage*, (48):430-439
- Alegria Y, Liendo F, Nuñez O (2003). On the Fenton degradation mechanism. The role of oxalic acid. *Arkivoc (Archive for Organic Chemistry)*, 10:538–549.
- Amat AM, Arques A, Beneyto H, Garcia A, Miranda MA, Seguí S (2003). Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study. *Chemosphere*, 53:79–86.
- Ammary BY (2005). Treatment of olive mill wastewater using an anaerobic sequencing batch reactor. *Desalination*, 177(1-3):157-165.
- Amir, SSA, Aziz, HA (2012). New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process. *Waste manage*, 32(9):1693-1698.

- Andreozzi R, Longo G, Majone M, Modesti G (1998). Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): study of ozonation coupled with anaerobic digestion. *Water Res*, 32(8):2357–2364.
- Ao X, Liu W (2017). Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide. *Chem Eng J*, 313(1):629-637.
- Aranda V, Calero J, Plaza I, Ontiveros-Ortega A (2016). Long-term effects of olive mill pomace co-compost on wettability and soil quality in olive groves. *Geoderma*, 267:185–195.
- Arslan-Alanton I (2003). A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater. *Color Technol*, 119:345-353.
- Arslan-Alaton, I (2007). Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone. *J Environ Manage*, 82:145–154.
- Arvanitoyannis IS, Kassaveti A (2008). Olive Oil Waste Management: Treatment Methods and Potentials Uses of Treated Waste. *Waste management for the Food Industries*, 453-568. Ed. Academic Press 2008.
- Asses N, Ayed L, Bouallagui H, Sayadi S, y Hamdi M. (2009). Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. *Int Biodeter Biodegr*, 63(4):407-413.
- Azbar N, Bayram A, Filibeli A, Muezzinoglu A, Sengul F, Ozer A (2004). A review of Waste management options in olive oil production. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 34:209–247.
- Azbar N, Keskina T, Catalkaya EC (2008). Improvement in anaerobic degradation of olive mill effluent (OME) by chemical pretreatment using batch systems. *BioChem Eng J*, 38(3):379-383.
- Badawy MI, Ghaly MY, Gad-Allah TA (2006). Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, 196:166–175.
- Badawy MI, Gohary FE, Ghaly MY, Ali MEM (2009). Enhancement of olive mill wastewater biodegradation by homogeneous and heterogeneous photocatalytic oxidation. *J Hazard Mater*, 169(1):673-679.
- Barbanera M, Lascaro E, Stanzione V, Esposito A, Altieri R, Bufacchi M (2016). Characterization of pellets from mixing olive pomace and olive tree pruning. *Renew Energ*, 88:185-191.
- Barreto C, Rozas M, López-Piñero A, Numnes JM, García A (2000). Efectos de la aplicación de residuos de almazara en el fósforo asimilable y a otras propiedades edáficas de un olivar en regadío. *Edafología*, 7:29-38.

- Bautista P, Mohedano AF, Gilarranz MA, Casas JA, Rodríguez JJ (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewater treatment. *J Hazard Mater*, 143:128–134.
- Bejaoui MA, Beltran G, Aguilera MP, Jimenez A (2016). Continuous conditioning of olive paste by high power ultrasounds: Response surface methodology to predict temperature and its effect on oil yield and virgin olive oil characteristics. *LWT - Food Sci Tech-Brazil*, 69:175-184.
- Beltran-Heredia J, Torregrosa J, Garcia J, Dominguez JR, Tierno JC (2001). Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Sci Technol*, 44:103-108.
- Beltran FJ (2004). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems* Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 2004.
- Benatti CT, Tavares CRG, Guedes TA (2006). Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *J Environ Manage*, 80:66–74.
- Benitez FJ, Beltran-Heredia J, Torregrosa J, Acero JL (1997). Improvement of the anaerobic biodegradation of the olive mill wastewaters by prior ozonation pretreatment. *Bioprocess Eng*, 17:169-175.
- Benitez FJ, Beltran-Heredia J, Torregrosa J, Acero JL (1999). Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments. *J Chem Technol Biot*, 74:639-646.
- Bertin L, Berselli S, Fava F, Petrangeli-Papini M, Marchetti L (2004a). Anaerobic digestion of olive mill wastewaters in biofilm reactors packed with granular activated carbon and "Manville" silica beads. *Water Res*, 38:3167–3178.
- Bertin L, Colao MC, Ruzzi M, Fava F (2004b). Performances and microbial features of a granular activated carbon packed-bed biofilm reactor capable of an efficient anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *FEMS Microbiology Ecology*, 48(3):413–423.
- Bianco B, Michelis ID, Vegliò F (2011). Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method. *J Hazard Mater*, 186:1733–1738.
- Biard PF, Couvert A, Renner C, Levasseur JP (2011). Intensification of volatile organic compounds mass transfer in a compact scrubber using the O₃/H₂O₂ advanced oxidation process: Kinetic study and hydroxyl radical tracking. *Chemosphere*, 85(7):1122-1129.
- Birtalan D, Nunley W (2009). Chapter 25. Ultraviolet. electromagnetic Radiation. Optoelectronics Infrared-Visible-Ultraviolet. Devices and Application. Taylor & Francis Group, 289-315.
- Bokare AD, Choi W (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *J Hazard Mater*, 275:121-135.

- Borja R, Martin A, Alonso V, Garcia I, Banks CJ (1995). Influence of different aerobic pretreatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Water Res*, 29(2):489-495.
- Borsani B, Ferrando R (1997). Ultrafiltration plant for olive vegetation waters by polymeric membrane batteries. *Desalination*, 281-286.
- Boskou G, Salta FN, Chrysostomou S, Mylona A, Chiou A, Andrikopoulos NK (2006). Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek market. *Food Chem*, 94:558–564.
- Bouzid J, Elouear Z, Ksibi M, Feki M, Montiel A (2008). A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. *J Hazard Mater*, 152:838–845.
- Bouknana D, Hammouti B, Salghi R, Jodeh S, Zarrouk A, Warad I, Aouniti A, Sbaa M (2014). Physicochemical Characterization of Olive Oil Mill Wastewaters in the eastern region of Morocco. *J Mater Environ Sci*, 5:1039-1058.
- Brahima SB, Marrakchi F, Gargouri B, Bouaziz M (2015). Optimization of malaxing conditions using CaCO_3 as a coadjuvant: A method to increase yield and quality of extra virgin olive oil cv. Chemlali. *LWT-Food Sci Tech-Brazil*, 63(1):243-252.
- Brunetti G, Senesi N, Plaza C (2008). Organic matter humification in olive oil mill wastewater by abiotic catalysis with manganese (IV) oxide. *Bioresource Technol*, 99(17):8528-8531.
- Buethorn S, Brannock M, Le-Clech P, Leslie G, Volmering D, Vossenkaul K, Wintgens T, Wessling M, Melin T (2012). Limitations for transferring lab-scale microfiltration results to large-scale. *Sep Purif Technol*, 95:202-215.
- Cakmak B, Apaydin H (2010). Advances in the management of the wastewater in Turkey: natural treatments or constructed wetlands. *Span J Agric Res*, 8(1):188-201.
- Cañizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA, Sáez C (2007). Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere*, 67:832-838.
- Caponio F, Summo C, Paradiso VM, Pasqualone A (2014). Influence of decanter working parameters on the extra virgin olive oil quality. *Eur J Lipid Sci Tech*, 116:1626–1633.
- Caputo AC, Scacchia F, Pelagagge PM (2003). Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions. *Appl Therm Eng*, 23(2):197-214.
- Carta R, Desogus F (2013). The enhancing effect of low power microwaves on phenol oxidation by the Fenton process. *J Environ Chem Eng*, 1:1292–1300.

- Catalkaya EC, Kargi F, Color A (2007). TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. *J Hazard Mater*, 139:244–253.
- Carnevale MC, Gnisci E, Hilal J, Criscuoli A (2016). Direct Contact and Vacuum Membrane Distillation application for the olive mill wastewater treatment. *Sep Purif Technol*, 169:121-127.
- Cassano A, Conidi C, Giorno L, Drioli E (2013). Fractionation of olive mill wastewaters by membrane separation techniques. *J Hazard Mater*, 248–249:185–193.
- Cerrone F, Barghini P, Pesciaroli C, Fenice M (2011). Efficient removal of pollutants from olive washing wastewater in bubble-column bioreactor by *Trametes versicolor*. *Chemosphere*, 84(2):254–259.
- Chakchouk M, Hamdi M, Foussar JN, Debellefontaine H (1994). Complete treatment of olive mill wastewaters by a wet air oxidation process coupled with a biological step. *Environ Technol*, 15(4):323-332.
- Chávez-Sifontes M, Domine ME (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4(4):15-46.
- Huang CP, Dong C, Tang Z (1993). Advanced Chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage*, 13:361-377.
- Chong MN, Sharma AK, Burn S, Saint CP (2012). Feasibility study on the application of advanced oxidation technologies for decentralised wastewater treatment. *J Clean Prod*, 35:230-238.
- Christoforou E, Fokaides PA (2016). A review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques. *Waste Manage*, (49):346-363.
- Chunjiang A, Huang G, Yao Y, Zhao S (2017). Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. *Sci Total Environ*, 579:537-556.
- Clarizia L, Russo D, Di Somma I, Marotta R, Andreozzi R (2017). Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review. *Appl Catal B-Environ*, 209:358-371.
- Clodoveo ML, Durante V, La Notte D (2013). Working towards the development of innovative ultrasound equipment for the extraction of virgin olive oil. *Ultrason Sonochem*, 20(5):1261-1270.
- Clodoveo ML, Hbaie RH, Kotti F, Mugnozza GS, Gargouri M (2014). Mechanical strategies to increase nutritional and sensory quality of virgin olive oil by modulating the endogenous enzyme activities. *Compr Rev Food Sci F*, 15(2):135–154.
- Conidi C, Mazzei R, Cassano A, Giorno L (2014). Integrated membrane system for the production of phytotherapics from olive mill wastewaters. *J Membrane Sci*, 454:322-329.

- Coskun T, Debik E, Demir NM (2010). Treatment of olive mill wastewaters by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalination*, 259:65-70.
- Cuomo F, Venditti F, Ceglie A, De Leonardis A, Macciola V, Lopez F (2015). Cleaning of olive mill wastewaters by visible light activated carbon doped titanium dioxide. *RSC Advances*, 5:85586-85591.
- Crous JJ (2012). Managing olive yield and fruit quality under South African conditions. Tesis Doctoral. Stellenbosch: Stellenbosch University
- Cruz S, Yousfi K, Perez AG, Mariscal C, Garcia JM (2007). Salt improves physical extraction of olive oil. *Eur Food Res Technol*, 225:359–365.
- Dagdelen A, Oral RA. (2014). Phenolics changes in olive and olive oil during ripening. Turkey: 2nd international congress on food technology.
- Dammak I, Khoufi S, Sayadi S (2016). A performance comparison of olive oil mill wastewater enzymatic treatments. *Food Bioprod Process*, 100A:61-71.
- Dasgupta J, Mondal D, Chakraborty S, Sikder J, Curcio S, Arafat HA (2015). Nanofiltration based water reclamation from tannery effluent following coagulation pretreatment. *Ecotoxicol Environ Saf*, 121:22-30.
- Daskalaki VM, Antoniadou M, Li Puma G, Kondarides DI, Lianos P (2010). Solar Light-Responsive Pt/Cds/TiO₂ Photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater. *Environ Sci Technol*, 44(19):7200-7205.
- Davies LC, Vilhena AM, Novais JM, Martins-Dias S (2004). Olive mill wastewater characteristics: modelling and statistical analysis. *Grasas y aceites*, 55(3):233-241.
- De Luis AM, Lombrana JI, Menéndez A, Sanz J (2011). Analysis of the Toxicity of Phenol Solutions Treated with H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe Oxidative Systems. *Ind Eng Chem Res*, 50(4):1928-1937
- Dehghani M, Shahsavani E, Farzadkia M, Samaei MR (2014). Optimizing photo-Fenton like process for the removal of diesel fuel from the aqueous phase. *J Environ Health Sci*, 12:1-17.
- Del Bubba M, Checchini L, Pifferi C, Zanieri L, Lepri L (2004). Olive mill wastewater treatment by a pilot-scale subsurface horizontal flow (SSF-h) constructed wetland. *Annali di chimica*, 94(12):875-887.
- Demarchis L, Minella M, Nisticò R, Maurino V, Minero C, Vione D. (2015). Photo-Fenton reaction in the presence of morphologically controlled hematite as iron source. *Journal of Photochem Photobiol A*, 307:99-107.

- Deng Y, Zhao R (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1:167–176.
- Dermeche S, Nadour M, Larroche C, Moulti-Mati F, Michaud P (2013). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization. *Process Biochem*, 48:1532–1552.
- Devi LG, Raju, KA, Kumar, SG, Rajashekhar, K. E. (2011). Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 42(2):341-349.
- Dhaouadi H, Marrot B (2010). Olive mill wastewater treatment in a membrane bioreactor: process stability and fouling aspects. *Environ Technol*, 31(7):761-770.
- Di Giovacchino L, Sestili S, Di Vincenzo D (2002). Influence of olive processing on virgin olive quality. *Eur J Lipid Sci Technol*, 104:587-601.
- Dogruel S, Olmez-Hanci T, Kartal Z, Arslan-Alaton I, Orhon D (2009). Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater. *Water Res*, 43(16):3974-3983
- Doré M, De Laat J, Duguet JP, Guittouneau S, Bonnel C (1990). Oxidation of parachloronitrobenzene in dilute Aqueous solution by $O_3 + UV$ and $H_2O_2 + UV$: A comparative study. *Ozone Sci Eng*, 12:73-94.
- Driss Alami SB (2010). Aprovechamiento del hueso de aceituna: Biosorción de iones metálicos. Tesis Doctoral: Universidad de Granada, España.
- El-Gohary FA, Tawfik A, Badawy M, El-Khatee MA (2009a). Potentials of anaerobic treatment for catalytically oxidized olive mill wastewater (OMW) *Bioresource Technol*, 100:2147–2154.
- El-Gohary FA, Badawy MI, El-Khatee MA, El-Kalliny AS (2009b). Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *J Hazard Mater*, 162:1536–1541.
- El Hajjouji H, Barje F, Pinelli E, Bailly JR, Richard C, Winterton P, Revel JC, Hafidi M (2009). Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW). *Bioresource Technol*, 99(15):7264–7269.
- Eliche-Quesa D, Leite-Costa J (2016). Use of bottom ash from olive pomace combustion in the production of eco-friendly fired clay bricks. *Waste Manage*, 48:323-333.
- Elkacmi R, Kamil N, Bennajah M (2017). Separation and purification of high purity products from three different olive mill wastewater samples. *J Environ Chem Eng*, 5(1):829-837.

- Elmoll ES, Chaudhuri M (2010). Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*, 252:46-52.
- Erses Yay AS, Oral HV, Onay TT, Yenigün O (2012). A study on olive oil mill wastewater management in Turkey: A questionnaire and experimental approach. *Resour Conserv Recycl*, 60:64-71
- Esfandyari Y, Mahdavi Y, Seyedsalehi M, Hoseini M, Safari GH, Ghosikali MG, Kamani H, Jaafari J (2015). Degradation and biodegradability improvement of the olive mill wastewater by peroxi-electrocoagulation/electrooxidation-electroflotation process with bipolar aluminum electrodes. *Environ Sci Pollut Res Int*, 22:6288–6297.
- Espínola F, Moya M, Fernández DG, Castro E (2009). Improved extraction of virgin olive oil using calcium carbonate as coadjutant extractant. *J Food Eng*, 92:112-118.
- Espínola Lozano F (1996). Cambios tecnológicos en la extracción del aceite de oliva virgen. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, 15(3):51-56.
- Evans P, Jahangir Chowdhury M, Mathiews B, Schmalzl K, Ayer S, Kiguchi M, Kataoka Y (2005). Weathering and surface protection of wood. Edit. Kutz, Myer. *Handbook of environmental degradation of materials*. William Andrews Inc, 2005.
- Expósito AJ, Monteagudo JM, Durán A, San Martín I, González L (2018). Study of the intensification of solar photo-Fenton degradation of carbamazepine with ferrioxalate complexes and ultrasound. *J Hazard Mater*, 342:597-605.
- Fernández-Bolaños J, Rodríguez G, Rodríguez R, Guillén R, Jiménez A (2006). Extraction of interesting organic compounds from olive oil waste. *Grasas y Aceites*, 57(1):95-106.
- Fernández-Hernández A, Roig A, Serramiá N, García-Ortiz Civantos C, Sánchez-Monedero MA. (2014). Application of compost of two-phase olive mill waste on olive grove: Effects on soil, olive fruit and olive oil quality. *Waste Manage*, 34(7):1139–1147.
- Fernández-Santos Ortiz-Yribas FX, Rodríguez Padilla LM, Cárdenas Fernández J (1997). Capítulo V: Sector de Almazaras de aceitunas. Incidencias ambientales y medidas correctoras en sectores agroalimentarios. Junta de Andalucía Conserjería de medio ambiente, 1997.
- Fiorentino A, Gentil A, Isidori M, Monaco P, Nardelli A, Parrella A, Temussi F (2003). Environmental effects caused by olive mill wastewaters: toxicity comparison of low-molecularweight. *J Agr Food Chem*, 51(4):1005-1009.
- Fiori F, Di Lecce G, Boselli E, Pieralisi G, Frega NG (2014). Effects of olive paste fast preheating on the quality of extra virgin olive oil during storage. *LWT–Food Sci Tech-Brazil*, 58(2): 511–518.

- Flores N, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Brillas E, Sirés I (2017). 4-Hydroxyphenylacetic acid oxidation in sulfate and real olive oil mill wastewater by electrochemical advanced processes with a boron-doped diamond anode. *J Hazard Mater*, 321:566-575.
- Formi EJ, Bahnemann L, Hart D (1982). Mechanism of the hydroxide Ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *J Phys Chem B*, 86:255.
- Foteinis S, Monteagudo JM, Durán A, Chatzisyseon E (2018). Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale. *Sci Total Environ*, 612:605-612.
- Fourcade F, Delawarde M, Guihard L, Nicolas S, Amrane A (2103). Electrochemical Reduction Prior to Electro-Fenton Oxidation of Azo Dyes: Impact of the Pretreatment on Biodegradability. *Water Air Soil Pollut*, 224:1385.
- Frankel E, Bakhouch A, Lozano-Sánchez J, Segura-Carretero A, Fernández-Gutiérrez A (2013). Literature Review on Production Process To Obtain Extra Virgin Olive Oil Enriched in Bioactive Compounds. Potential Use of Byproducts as Alternative Sources of Polyphenols. *J Agr Food Chem*, 61(22):5179–5188.
- Frascaria D, Molina Bacca AE, Zama F, Bertina L, Fava F, Pinelli D (2016). Olive mill wastewater valorisation through phenolic compounds adsorption in a continuous flow column. *Chem Eng J*, 283:293-303.
- Funai DH, Didier F, Giménez J, Esplugas S, Marcoc P, Machulek AJ (2017). Photo-Fenton treatment of valproate under UVC, UVA and simulated Journal of solar radiation. *J Hazard Mater*, 323:537–549.
- Garcia JM, Yousfi K, Oliva J, Garcia-Diaz MT, Perez-Camino C (2005). Hot water dipping of olives (*Olea europea*) for virgin oil debittering. *J Agr Food Chem*, 53:8248–8252.
- Garcia Morales JL, Álvarez Gallego CJ, Paredes Gil C, López Mosquera E, Fernández Morales FJ, Bustamante Muñoz MA, Barrena Gómez R, Seoane Labandeira S (2014). De residuo a recurso. El camino hacia la sostenibilidad. I Recursos Orgánicos. 3 Residuos Agroalimentarios. Mundi-Prensa, 2014.
- Garcia-Araya JF, Beltran FJ, Aguinaco A (2010). Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO₂ catalysed processes. *J Chem Technol Biot*, 85:798–804.
- Garcia-Castello E, Cassano A, Criscuoli A, Conidi C, Drioli E (2010). Recovery and concentration of polyphenols from olive mill astewaters by integrated membrane system *Water Res*, 44:3883-3892.
- Garcia-Ivars J, Iborra-Clar MI, Alcaina-Miranda MI, Mendoza-Roca JA, Pastor-Alcaniz L (2015). Treatment of table olive processing wastewaters using novel photomodified ultrafiltration membranes as first step for recovering phenolic compounds. *J Hazard Mater*, 290:51-59.

- Gaspar TA (2015). Gallo Olive Oil, creating a Global Brand. Tesis: Universidad Católica Lusitana, Lisboa Portugal. (<http://repositorio.ucp.pt/bitstream/10400.14/17254/1/Thesis%20Tom%C3%A1s%20Gaspar.pdf>).
- GEA Westfalia Separator Group GmbH (2013). Olive Oil Recovery: Machines and process lines from GEA Westfalia Separator Group (http://www.gea.com/en/binaries/BRO-FO-Olive-Oil-Recovery-2013-04-EN_tcm11-23751.pdf).
- Gebreyohannes AY, Mazzei R, Giorno L (2016). Trends and current practices of olive mill wastewater treatment: Application of integrated membrane process and its future perspective. *Sep Purif Technol*, 162:45-60.
- Gelegenis J, Georgakakis D, Angelidaki I, Christopoulou N, Goumenaki M (2007). Optimization of biogas production from olive-oil mill wastewater, by codigesting with diluted poultry-manure. *Applied Energy*, 84(6):646-663.
- Gerasopoulos K, Stagos D, Kokkas S, Petrotos K, Kantas D, Goulas P, Kouretas D (2015). Feed supplemented with byproducts from olive oil mill wastewater processing increases antioxidant capacity in broiler chickens. *Food Chem Toxicol*, 82:42-49.
- Gernjak W, Maldonado MI, Malato A, Cáceres J, Krutzler T, Glaser A, Bauer R (2004). Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton. *Sol Energy*, 77(5):567–572.
- Ginos A, Manios T, Mantzavinos D (2006). Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *J Hazard Mater B*, 133:135-142.
- Glaze WH (1987). Drinking water treatment with ozone. *Environ Sci Technol*, 21:224-230.
- Gomes HT, Figueiredo JL, Faria JL (2007). Catalytic wet air oxidation of olive mill wastewater. *Catalysis Today*, 124:254–259.
- González MG, Oliveros E, Wörner M, Braun AM. (2004). Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. *J Photochem Photobiol C*, 5(3):225-246.
- González-Bahamón LF, Hoyos DF, Benítez N, Pulgarín C (2011). New Fe-immobilized natural bentonite plate used as photo-Fenton catalyst for organic pollutant degradation. *Chemosphere*, 82:1185–1189.
- González Martínez JC (2013). Autorizaciones de vertido de aguas residuales industriales a dominio público hidráulico. Confederación hidrográfica del Segura. Comisaría de aguas.

- Goula AM, Lazarides HN (2015). Integrated processes can turn industrial food waste into valuable food by-products and/or ingredients: The cases of olive mill and pomegranate wastes. *J Food Eng A*, 167:45-50
- Gray NF (2004). *Biology of wastewater treatment. Serie on enviomental science and management 2nd Edition Vol 4*. Imperial College Press, 2004.
- Greek Ministry for the Environment (2001). Food industry IPPC study. General Direction for the Environment, Air Pollution and Noise Control Directorate, Industrial Pollution Control Division, 2001.
- Guardia-Rubio M, Ayora-Canada MJ, Ruiz-Medina A (2007). Effect of Washing on Pesticide Residues in Olives. *Food Chem Toxicol*, 72:139-143.
- Guardia-Rubio M, Ruiz Medina A, Molina Díaz A, Fernández de Córdoba ML (2006). Determination of pesticides in washing waters of olive processing by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Separation science*, 29(11):1578-86.
- Guerrero-Latorre L, Gonzales-Gustavson E, Hundesa A, Sommer R, Rosina G (2016). UV disinfection and flocculation-chlorination sachets to reduce hepatitis E virus in drinking water. *Int J. Hyg. Environ. Health*, 219:405-411.
- Gunay A, Karadag D (2015). Recent developments in the anaerobic digestion of olive mill effluents. *Process Biochem*, 50(11):1893–1903.
- Heering, W (2004). UV Sources–Basics, Properties and Applications. IUVA NEWS. Karlsruhe: International UV Association, 6(4): 7-13
- Heit G, Neuner A, Saugy PY, Braun AM (1998). Vacuum-UV (172 nm) actinometry. The quantum yield of the photolysis of water. *J Phys Chem A*, 102(28):5551-5561.
- Hermoso Fernández M, González Delgado J, Uceda Ojeda M, García-Ortiz rodríguez Ángel, Morales Bernadino J, Frías Ruiz L, Fernández García A (2001). *Elaboración de aceite de oliva de calidad: Obtención por el sistema de dos fases*. 3ª Edición Edit. Consejería de Agricultura y Pesca, Junta de Andalucía.
- Hernández D, Astudillo L, Gutiérrez M, Tenreiro C, Retamal C, Rojas C (2014). Biodiesel production from an industrial residue: Alperujo. *Industrial Crops and Products*, 52:495-498.
- Hernández Muñoz A (2001). 4. Desinfección con rayos UV. *Depuración y desinfección de aguas residuales*. Madrid: Thamson Learning Paraninfo, 802-836.
- Herouvim E, Akrotos CS, Tekerlekopoulou A, Vayenas DV (2011). Treatment of olive mill wastewater in pilot-scale vertical flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 37(6):931–939.

- Hodaifa G, Ochando-Pulido JM, Rodriguez-Vives S, Martinez-Ferez A (2013). Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. *Chem Eng J*, 220(15):117-124.
- Hodaifa G, Agabo García C, Maaitah M, Sánchez S (2017). Evaluación del estado actual de la composición físico-química de las aguas residuales de las almazaras en Andalucía. *Foro del olivar y medio ambiente*. Expoliva, 2017.
- Hoigné J (1998). Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *The Handbook of environmental Chemistry: Quality and Treatment of Drinking Water II*, 5, Springer 1998.
- Ibhadon AO, Fitzpatrick P (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 3:189-218.
- International Olive Council (2015). Estudio internacional sobre los costes de producción del aceite de oliva
- Ioannou-Ttofa L, Michael-Kordatou I, Fattas SC, Eusebio A, Ribeiro B, Rusan M, Amer ARB, Zuraiqi S, Waismand M, Linder C, Wiesman Z, Gilron J, Fatta-Kassinos D (2017). Treatment efficiency and economic feasibility of biological oxidation, membrane filtration and separation processes, and advanced oxidation for the purification and valorization of olive mill wastewater. *Water Res*, 114:1-13.
- Iorhemen OT, Hamza RA, Tay JH (2016). Membrane Bioreactor (MBR) technology for wastewater treatment and reclamation: membrane fouling. *Membranes*, 6(2):33.
- Israilides C, Vlyssides A, Galiatsatou P, Iconomou D, Arapoglou D, Christopoulou N, Bocari M (2006). Methods of Integrated Management of Olive Oil mill Wastewater (OMW) in the framework of the EU Environmental Quality Standards (EQS) Protection. *Cosmos*, 2006.
- Jarboui R, Sellami F, Kharroubi A, Gharsallah N, Ammar E (2008). Olive mill wastewater stabilization in open-air ponds: Impact on clay-sandy soil. *Bioresource Technol*, 99(16):7699-7708
- Jarboui R, Sellami F, Chafai Azri, Néji Gharsallah, Emna Ammara (2010). Olive mill wastewater evaporation management using PCA method: Case study of natural degradation in stabilization ponds (Sfax, Tunisia) *J Hazard Mater*, 176(1-3):992-1005.
- Junta de Andalucía and Agencia de Medio Ambiente (1994). Sistemas de obtención de aceite de oliva sin producción de alpechin. Situación actual.
- Kallel M, Belaid C, Mechichi T, Ksibi M, Elleuch B (2009). Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron *Chem Eng J*, 150:391-395.

- Karageorgos P, Coz A, Charalabaki M, Kalogerakis N, Xekoukoulotakis NP, Mantzavinos D (2006). Ozonation of weathered olive mill wastewaters. *J Chem Technol Biot*, 81:1570-1576.
- Karunakaran C, Anilkumar P (2007). Semiconductor-catalyzed solar photooxidation of iodide ion. *J Mol Catalysis A*, 265:153–158.
- Katsoni A, Frontistis Z, Xekoukoulotakis NP, Diamadopoulos E, Mantzavinos D (2008). Wet air oxidation of table olive processing wastewater: Determination of key operating parameters by factorial design. *Water Res*, 42:3591–3600.
- Khayer A, Bari Chowdhury MM, Michailides MK, Akratos CS, Tekerlekopoulou AG, Pavlou S, Vayenas DV (2014). Composting of three phase olive mill solid waste using different bulking agents. *Int Biodeterior Biodegradation*, 21:66–73.
- Khoufi S, Aloui F, Sayadi S (2006). Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Res*, 40:2007– 2016.
- Khoufi S, Louhichi A, Sayadi S (2015). Optimization of anaerobic co-digestion of olive mill wastewater and liquid poultry manure in batch condition and semi-continuous jet-loop reactor. *Bioresource Technol*, 182:67–74.
- Kokkora M, Vyrlas P, Papaioannou C, Petrotos K, Gkoutisidis P, Leontopoulos S, Makridis C (2015). Agricultural Use of Microfiltered Olive Mill Wastewater: Effects on Maize Production and Soil Properties. *Agric Agric Sci Procedia*, 4: 416-424.
- Kos L, Perowski J, Zylla R (2011). Decomposition of detergents in industrial wastewater by AOP in flow systems. *Ozone-Sci Eng*, 33(4):301-307.
- Köseoğlu O, Sevim D, Kadiroğlu P (2016). Quality characteristics and antioxidant properties of Turkish monovarietal olive oils regarding stages of olive ripening. *Food Chem*, 212:628-634.
- Kurniawan TA, Lo W, Chan GYS (2006). Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chem Eng J*, 125:35-57.
- Kušić H, Lončarić Božić A, Koprivanac N (2007). Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: processes optimization. *Dyes Pigments*, 74:380–387.
- Kuzina SI, Brezgunov AY, Dubinskii AA, Mikhailov AI (2004). Free radicals in the photolysis and radiolysis of polymers: IV. Radicals in γ - and UV-irradiated wood and lignin. *High Energy Chem*, 38(5):298-305.

- Lagoudianaki E, Manios T, Geniatakis M, Frantzeskaki N and Manios V (2003). Odor Control in Evaporation Ponds Treating Olive Mill Wastewater Through the Use of Ca(OH)_2 , *J Environ Sci Heal A*, 38(11):2537–2547.
- Lama-Muñoz A, Álvarez-Mateos P, Rodríguez-Gutiérrez G, Durán-Barrantes MM, Fernández-Bolaños J. (2014). Biodiesel production from olive–pomace oil of steam-treated alperujo. *Biomass and Bioenergy*, 67:443–450.
- Le Clech P, Chen V, Fane AGT (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *J Membrane Sci*, 284(1):17–53.
- Lee E, Lee H, Kim YK, Sohn K, Lee K (2011). Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater. *Int J Mod Sci Technol*, 8:381–388.
- Legrini O, Oliveros E, Braun AM (1993). Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem Rev*, 93(2):671–698.
- Leone A, Tamborrino A, Zagaria R, Sabella E, Romaniello R (2015). Plant innovation in the olive oil extraction process: A comparison of efficiency and energy consumption between microwave treatment and traditional malaxation of olive paste. *J Food Eng*, 146:44–52.
- Li M, Qiang Z, Pulgarin C, Kiwi J, (2016). Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor. *Appl. Catal. B Environ*. 187:83–89.
- Lima MJ, Silva CG, Silva AMT, Lopes JCB, Dias MM, Faria JL (2017). Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. *Chem Eng J*, 310:342–351.
- Lipczynskakochany, E (1991). Novel method for a photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. *Environ Technol*, 12:87–92.
- Liu X, Chen Q, Lv L, Feng X, Meng X (2015). Preparation of transparent PVA/ TiO_2 nanocomposite films with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Catal Commun*, 58(5):30–33.
- López Larramend JL (2003) *El Aceite de Oliva*. Vida natural 142, EDAF, 2003 ISBN8441413525, 9788441413528
- Lozano Sánchez J, Segura Carretero A, Fernández Gutiérrez A. (2009). Capítulo 7. Composición del aceite de Oliva. *Aceite de oliva: Tesoro de Andalucía*. Fundación Unicaja, 197–224
- Lucas MS, Peres JA (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton’s reagent: kinetic study. *J Hazard Mater*, 169:1253–1259.

- Lu F, John R (2010). Lignin. In S. Run-Cang, Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biochemicals and Biofuels. Amsterdam: Elsevier, 2010:169-207.
- Luan M, Jing G, Piao Y, Liu D, Jin L. (2017). Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation. Arab J Chem, 10:S769-S776.
- Lupi FR, Gentile L, Gabriele D, Mazzulla S, Baldino N, de Cindio B (2015). Olive oil and hyperthermal water bigels for cosmetic uses. J Colloid Interface Sci, 459:70-78.
- Machulek AJ, Quina FH, Gozzi F, Silva VO, Friedrich LC, Moraes JEF (2012). Chapter 11. Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update. InTech, 2012:271-292.
- Mahmoud M, Janssen M, Peth S, Horn R, Lennartz B. (2012). Long-term impact of irrigation with olive mill wastewater on aggregate properties in the top soil. Soil Tillage Res, 124:24-31.
- Maragkaki AE, Fountoulakis M, A. Gypakis, A. Kyriakou, K. Lasaridi, T. Manios (2016). Pilot-scale anaerobic co-digestion of sewage sludge with agro-industrial by-products for increased biogas production of existing digesters at wastewater treatment plants. Waste Manage, 59:362-370.
- Markou G, Chatzipavlidis I, Georgakakis D (2012). Cultivation of *Arthrospira* (Spirulina) platensis in olive-oil mill wastewater treated with sodium hypochlorite. Bioresource Technol, 234-241.
- Martín-Hernández M, Carrera J, Suárez-Ojeda ME, Besson M, Descorme C (2012). Catalytic wet air oxidation of a high strength p-nitrophenol wastewater over Ru and Pt catalysts: Influence of the reaction conditions on biodegradability enhancement. Appl Catal B-Environ, 123-124:141–150.
- Martinelli F, Basile B, Morelli G, d'Andria R, Tonutti P (2012). Effects of irrigation on fruit ripening behavior and metabolic changes in olive. Scientia Horticulturae, 144:201–207.
- Martínez F, Calleja G, Melero JA, Molina R (2005). Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions. Appl Catal B-Environ, 60:181–190.
- Martínez Nieto L, Hodaifa G (2007). Depuración de las aguas de lavado de aceite y aceitunas por oxidación química a escala piloto-industrial. I Congreso de cultura del Olivo. Jaén, 635-646.
- Masi F, Bresciani R, Munz G, Lubello C (2015). Evaporation–condensation of olive mill wastewater: Evaluation of condensate treatability through SBR and constructed Wetlands. Ecol Eng, 80:156-161.
- Maza-Márquez P, Martínez-Toledo MV, González-López J, Rodelas B, Juárez-Jiménez B, Fenice M (2013). Biodegradation of olive washing wastewater pollutants by highly efficient phenol-degrading strains selected from adapted bacterial community. Int Biodeterior Biodegradation, 82:192-198.

- Maza-Márquez P, Martinez-Toledo MV, Fenice M, Andrade L, Lasserrot A, Gonzalez-Lopez J (2014). Biotreatment of olive washing wastewater by a selected microalgal-bacterial consortium. *Int Biodeterior Biodegradation*, 88:69-76.
- Mehrjouei M, Müller S, Möller D (2015). A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chem Eng J*, 263:209-219.
- Mekki H, Anderson M, Benzina M, Ammar E (2008). Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks. *J Hazard Mater*, 158(2):308-315.
- Mekki A, Dhouib A, Sayadi S (2013). Review: Effects of olive mill wastewater application on soil properties and plants growth. *International Int. J. Recycl. Org. Waste Agric*, 2(1):1-7.
- Mena E, Rey A, Acedo B, Beltran FJ, Malato S (2012). On ozone-photocatalysis synergism in black-light induced reactions: oxidizing species production in photocatalytic ozonation versus heterogeneous photocatalysis. *Chem Eng J*, 204–206:131–140
- Michael I, Panagi A, Ioannou LA, Frontistis Z, Fatta-Kassinos D (2014). Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation. *Water Res*, 60:28-40.
- Michaud S, Berneta N, Buffiere P, Roustan M, Moletta R (2002). Methane yield as a monitoring parameter for the start-up of anaerobic fixed film reactors. *Water Res*, 36:1385–1391.
- Michels, T. (2006). The 'Good Oil': The role olive oil plays in the lives of Western Australian consumers. <http://ro.ecu.edu.au/theses/83>
- Miralles-Cuevas S, Darowna D, Wanag A, Mozia S, Malato S, Ollera I (2017). Comparison of UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻, solar/Fe(II)/H₂O₂ and solar/Fe(II)/S₂O₈²⁻ at pilot plant scale for the elimination of micro-contaminants in natural water: An economic assessment. *Chem Eng J*, 310(2):514-524.
- Minh DP, Gallezot P, Azabou S, Sayadi S, Besson M (2008). Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents: 4. Treatment and detoxification of real effluents. *Appl Catal B-Environ*, 84(3-4):749-757.
- Moya M, Espinola F, Fernandez DG, de Torres A, Marcos J, Vilar J, Josue J, Sánchez T, Castro E (2010). Industrial trials on coadjuvants for olive oil extraction. *J Food Eng*, 97:57-63
- Munter R (2001). Advanced oxidation processes-current status and prospects. *Proceeding of Estonian Academy of Science Chemistry*, 2:59-80.
- Murillo-Sierra JC, Ruiz-Ruiz E, Hinojosa-Reyes L, Guzmán-Mar JL, Machuca-Martínez F, Hernández-Ramírez A (2018). Sulfamethoxazole mineralization by solar photo electro-Fenton process in a pilot plant. *Catal Today*, 313:175-181

- Najjar A, Azabou A, Sayadi A, Ghorbel A (2007). Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants: Part I. Reactivity of tyrosol over (Al-Fe)PILC. *Appl Catal B-Environ*, 74(1-2):11-18.
- Nasopoulou C, Smith T, Detopoulou M, Tsikrik C, Papaharisis L, Barkas D, Zabetakis I (2014). Structural elucidation of olive pomace fed sea bass (*Dicentrarchus labrax*) polar lipids with cardioprotective activities. *Food Chem*, 145:1097–1105.
- Nędzarek A, Drost A, Harasimiuk FB, Tórz A (2015). The influence of pH and BSA on the retention of selected heavy metals in the nanofiltration process using ceramic membrane. *Desalination*, 369:62-67.
- Neumann MG, De Groote RA, Machado AE (1986). Flash photolysis of lignin: II-Oxidative photodegradation of dioxane-lignin. *Polym photochem*, 7(6):461-468.
- Niaounakis M, Halvadakis CP (2006). Olive Processing Waste Management--Literature Review and Patent Survey. *Pergamon* 2006, 5:23-64.
- Nieto L, Hodaifa G, Vives S, Casares J, Driss S, Grueso R (2009). Treatment of olive-mill wastewater from a two-phase process by chemical oxidation on an industrial scale. *Water Sci Technol*, 59(10):2017-2057.
- Nogales R, Delgado G, Quirantes M, Romero M, Romero E, Molina-Alcaide E (2011). Characterization of olive waste ashes as fertilizer. *Recycling of Biomass Ashes*, Springer, 2011, 57-68.
- Nortes-Méndez R, Robles-Molina J, López-Blanco R, Vassa A, Molina-Díaza A, Garcia-Reyes JF (2016). Determination of polar pesticides in olive oil and olives by hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. *Talanta* 2016, 158:222-228.
- Nunes MA, Pimentel FB, Costa ASG, Alves RC, Oliveira MBPP (2016). Olive by-products for functional and food applications: Challenging opportunities to face environmental constraints. *Innov Food Emerg Technol*, 35:139-148.
- Papaioannou EH, Patsiosa SI, Karabelasa AJ, Philippopoulos NA (2013). Characterization of condensates from an indirect olive oil pomace drying process: The effect of drying temperature. *J Environ Chem Eng*, 1(4):831-837
- Paraskeva P, Diamadopoulos E (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J Chem Technol Biot*, 81:1475-1485.
- Paraskeva CA, Papadakis VG, Tsarouchi E, Kanellopoulou DG, Koutsoukos PG (2007). Membrane processing for olive mil wastewater fractionation. *Desalination*, 218-229.

- Pichat P, Cermenati L, Albini A, Mas D, Delprat H, Guillard C (2000). Degradation processes of organic compounds over UV-irradiated TiO₂. Effect of ozone. *Res Chem Intermediat*, 26:161–170.
- Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 36:1-84.
- Pintor AMA, Vilar VJP, Boaventura RAR (2011). Decontamination of cork wastewaters by solar-photo-Fenton process using cork bleaching wastewater as H₂O₂ source. *Sol Energy*, 85:579–587.
- Píšť'ková V, Tasbihi M, Vávrová M, Štanger UL (2015). Photocatalytic degradation of b-blockers by using immobilized titania/silica on glass slides, *J Photoch Photobio A*, 305:19–28.
- Pouran SR, Aziz ARA, Daud WMAW (2015). Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *J Ind Eng Chem*, 21:53-69.
- Quiroga JM, Hassani M (2015). La reutilización de aguas residuales como fuente no convencional de recursos hídricos en agricultura. Capítulo 2. Agua y agricultura. La gestión integrada de los recursos hídricos en Andalucía y Norte de Marruecos. CENTA, 2015.
- Regional Activity Centre for Cleaner Production, RAC/CP (2000). Pollution prevention in Olive Oil Production, Mediterranean Action Plan, 1-134. [http://www.industry.org.il/_UploadsCI/dbsAttachedFiles/oliveoilproduction\(1\).pdf](http://www.industry.org.il/_UploadsCI/dbsAttachedFiles/oliveoilproduction(1).pdf).
- Rahmaniana N, Jafaric SM, Wani TA (2015). Bioactive profile, dehydration, extraction and application of the bioactive components of olive leaves. *Trends Food Sci Tech*, 42(2):150-172.
- Rajaeifar MA, Akram A, Ghobadiand B, Rafiee S, Heijungs R, Tabatabae M (2016). Environmental impact assessment of olive pomace oil biodiesel production and consumption: A comparative lifecycle assessment. *Energy*, 106:87-102.
- Ramirez JH, Costa CA, Madeira LM (2005). Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catal Today*, 107-108:68-76.
- Ramírez-Anaya JP, Samaniego-Sánchez C, Castañeda-Saucedo MC, Villalón-Mir M, López-García de la Serrana H (2015). Phenols and the antioxidant capacity of Mediterranean vegetables prepared with extra virgin olive oil using different domestic cooking techniques. *Food Chem*, 188:430-438.
- Ravanat JL, Doukia T (2016). UV and ionizing radiations induced DNA damage, differences and similarities. *Radiat Phys Chem*, 128:92-102.
- Rivas FJ, Beltran FJ, Gimeno O, Alvarez P (2003). Optimization of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines. *J Hazard Mater*, B96:277–290.

- Rivas FJ, Beltrán FJ, Gimeno O, Acedo O (2001b). Wet Air Oxidation Of Wastewater From Olive Oil Mills. *Chem Eng Technol*, 24(4):415-421.
- Rivas FJ, Gimeno O, Portela JR, de la Ossa EM, Beltrán FJ (2001a). Supercritical Water Oxidation of Olive Oil Mill Wastewater. *Ind Eng Chem Res*, 40(16):3670–3674.
- Rizzo L, Lofrano G, Grassi M, Belgiorno V (2008). Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Sep Purif Technol*, 63:648-653.
- Rodríguez-Chueca J, Ormad MP, MosteioR, Ovelleiro JL (2015). Kinetic modeling of *Escherichia coli* and *Enterococcus* sp. inactivation in wastewater treatment by photo-Fenton and H₂O₂/UV–vis processes. *Chem En Sci*, 138:730-740.
- Rodríguez-Chueca J, Amor C, Fernandes JR, Tavares PB, Lucas MS, Peres JA (2016). Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-Fenton and coagulation–flocculation. *Chemosphere*, 145:351-359.
- Roig A, Cayuela ML, Sanchez-Monedero MA (2006). An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Waste Manage*, 96:960–969
- Ruiz-Domínguez ML, Raigón MD, Jaime Prohens (2013). Diversity for olive oil composition in a collection of varieties from the region of Valencia (Spain). *Food Res Int*, 54(2):1941–1949.
- Russo, M (2007). A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW). *J Membrane Sci*, 288:239-246.
- Saadi I, Laor Y, Raviv M, Medina S. (2007). Land spreading of olive mill wastewater: effects on soil microbial activity and potential phytotoxicity. *Chemosphere*, 66(1):75-83
- Sabbah I, Marsook T, Basheer S (2004). The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems, *Process biochem*, 39:1947–1951.
- Salem HB, Znaidi IA (2008). Partial replacement of concentrate with tomato pulp and olive cake-based feed blocks as supplements for lambs fed wheat straw. *Anim Feed Sci Tech*, 147(1-3):206-222.
- Salvador MD, Aranda F, Fregapane G (2001). Influence of fruit ripening on "Cornicabra" virgin olive oil quality. A study of four successive crop seasons. *Food Chem*, 73:45-53.
- Samadi MT, Khodadai M, Rahmani AR (2011). The comparison of advanced oxidation process and chemical coagulation for the removal of residual pesticides from water. *Res J Environ Sci*, 5(11):817-826.

- Sampaio MJ, Silva CG, Marques RRN, Silva AMT, Faria JL (2011). Carbon nanotube–TiO₂ thin films for photocatalytic applications. *Catalysis Today*, 161:91–96.
- Sánchez-Moral P, Ruiz-Méndez MV (2006). Production of pomace olive oil. *Grasas y aceites*, 57(1): 47-55.
- Santos CSP, Cruz R, Cunha SC, Casal S (2013). Effect of cooking on olive oil quality attributes. *Food Res Int*, 54:2016-2024.
- Sanz J, Lombrana JI, de Luis A (2013). Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. *Afinidad*, 70(561).
- Sassi AB, Boularbah A, Jaouad A, Walker G, Boussaid A (2006). A comparison of olive oil mill wastewaters (OMW) from three different processes in Morocco. *Process Biochem*, 41(1):74-78.
- Schafer, AI (2001) Natural organics removal using membranes: principles, performances and cost. Pennsylvania, USA. Technomic Publishing Company.
- Schalk S, Adam V, Arnold E, Brieden K, Voronov A (2006). UVA Congress: UV-Lamps for disinfection and advanced oxidation-lamp types, Technologies. *IUVA News*, Whistler 2006, 8:32-38.
- Sehested EJ, Holcman K, Bjergbakke E, Hart J (1982). Ultraviolet spectrum and decay of the ozonide Ion radical, O₃·-, in strong alkaline solutions. *J Phys Chem-US*, 86:2066.
- Serpone N, Artemev YM, Ryabchuk VK, Emeline AV, Horikoshi S (2017). Light-Driven Advanced Oxidation Processes in the Disposal of Emerging Pharmaceutical Contaminants in Aqueous Media: A Brief Review. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 6:18-33.
- Servilli M, Selvaniggi R, Taticchi A, Esposta S, Montedoro G (2003). Volatile compounds and phenolic composition of Virgin olive oil: optimization of temperature and time of exposure of olive pastes to air contact during the mechanical extraction process. *J Agr Food Chem*, 51: 7980–7988.
- Silva AMT, Zilhão NR, Segundo RA, Azenha M, Fidalgo F, Silva AF, Faria JL, Teixeira J (2012). Photo-Fenton plus *Solanum nigrum* L. weed plants integrated process for the abatement of highly concentrated metalaxyl on waste waters, *Chem Eng J*, 184:213–220
- Sioroua S, Vgenis TT, Dareioti MA, Vidali MS, Efthimiou I, Kornaros M, Vlastos D, Dailianis S (2015). Investigation of olive mill wastewater (OMW) ozonation efficiency. *Aquat Toxicol*, 164:135-144.
- Squeo G, Silletti R, Summo C, Paradiso VM, Pasqualone A, Caponio F (2016). Influence of calcium carbonate on extraction yield and quality of extra virgin oil from olive (*Olea europaea* L. cv. Coratina. *Food Chem*, 209:65-71.

- Staehelin J, Buehler RE, Hoigne J (1984). Ozonation decomposition in water studied by pulse radiolysis. *J Phys Chem-US*, 80:2560.
- Stoller M (2009). On the effect of flocculation as pretreatment process and particle size distribution for membrane fouling reduction. *Desalination*, 204:209-217.
- Stoller M, Chianese A (2006). Optimization of membrane batch processes by means of the critical flux theory. *Desalination*, 191:62-70.
- Sundseth K (2009). Natura 2000 in the Mediterranean Region. European Commission. Environment Directorate General. Edit. Susanne Wegefelt, European <http://ec.europa.eu/environment/nature/info/pubs/docs/biogeos/Mediterranean.pdf>
- Suzuki H, Araki S, Yamamoto H (2015). Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. *J Water Process Eng*, 7:54-60.
- Tamborrino A, Patib A, Romaniello R, Quinto M, Zagaria R, Leone A (2014). Design and implementation of an automatically controlled malaxer pilot plant equipped with an in-line oxygen injection system into the olive paste. *J Food Eng*, 141:1-12.
- Tarabanko VE, Petukhov DV, Selyutin GE (2004). New Mechanism for the Catalytic Oxidation of Lignin to Vanillin. *Kinet Catal+*, 45(4):603-611.
- Tay JH, Jeyaseelan S (1995). Membrane filtration for reuse of wastewater from. *Resour Conserv Recycl*, 15:33-40.
- Tekin H, Bilkay O, Ataberk SS, Balta TH, Ceribasi IH, Sanin FD, Dilek FB, Yetis U (2006). Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of pharmaceutical wastewater. *J Hazard Mater*, 136:258-265.
- Terramoccia S, Bartocci S, Taticchi A, Di Giovanni S, Pauselli M, Mourvaki E, Urbani S, Servili M (2013). Use of Dried Stoned Olive Pomace in the Feeding of Lactating Buffaloes: Effect on the Quantity and Quality of the Milk Produced. *J Anim Sci*, 26(7):971-980.
- Terrones Y, Rangel Peraz JG, Sanhouse A, Bandala ER, Torres LG (2016). Degradation of organic matter from wastewater using advanced primary treatment by O₃ and O₃/UV in a pilot plant. *Phys Chem Earth*, 91:61-67.
- Topi D, Beqiraj I, Seiti B, Halimi E (2014). Environmental impact from olive mills waste disposal, chemical analysis of solid wastes and wastewaters. *J Hygienic Eng Design*, 7:44-48
- Tortosa G, Albuquerque JA, Bedmara EJ, Ait-Baddic G, Cegarra J (2014). Strategies to produce commercial liquid organic fertilisers from “alperujo” composts. *J Clean Prod*, 82:37-44.

- Toschi TG, Berardinelli A, Cevoli C, Iaccheri E, Di Lecce G, Bendini A, Ragni L (2014). Effectiveness of the mechanical excitation applied to the olive paste: possible improving of the oil yield, in malaxation phase, by vibration systems. *J Agr Eng*, 44(4):166-169.
- Tsintavi E, Pontillo N, Dareioti, MA, Kornaros M (2013). Ozone pretreatment of olive mill wastewaters (OMW) and its effect on OMW biochemical methane potential (BMP). *Water Sci Technol*, 68:2712–2717.
- Turano E, Curcio S, De Paola MG, Calabrò V, Iorio G (2009). An integrated centrifugation–ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J Membrane Sci*, 519–531.
- Uğurl M, Karaoğlu MH (2011). TiO₂ supported on sepiolite: Preparation, structural and thermal characterization and catalytic behaviour in photocatalytic treatment of phenol and lignin from olive mill wastewater. *Chem Eng J*, 166(3):859–867.
- Uribe E, Lemus-Mondaca R, Vega-Gálvez, López LA, Pereira K, López J, Ah-Hen K, Di Scala K (2012). Quality Characterization of Waste Olive Cake During Hot Air Drying: Nutritional Aspects and Antioxidant Activity. *Food Bioprocess Technol*, 6(5):1207–1217.
- Veilleta S, Tomao V, Bornard I, Ruiz K, Chemat F (2009). Chemical changes in virgin olive oils as a function of crushing systems: Stone mill and hammer crusher. *Comptes Rendus Chimie*, 12(8):895-904.
- Vlyssides AG, Loizides M, Karlis PK. (2004). Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products. *J Clean Prod*, 12(6):603-611.
- Vlyssides AG, Loizidou M, Giouhopoulos K, Zorpas A (1998). Olive oil processing wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods. *Fresen Environ Bull*, 7(5):308-313.
- Vlyssides AG, Lamprou GK, Vlysidis A (2017). Chapter 6 – Industrial case studies on the detoxification of OMWW using Fenton oxidation process followed by biological processes for energy and compost production. *Olive Mill Waste. Recent Advances for Sustainable Management*. Academic Press, 119–138.
- Wang D, Oppenländer T, El-Din MG, Bolton JR (2010). Comparison of the Disinfection Effects of Vacuum-UV (VUV) and UV Light on *Bacillus subtilis* Spores in Aqueous Suspensions at 172, 222 and 254 nm. *Photochem Photobiol*, 86(1):176-181.
- Wang D, Bolton JR, Hofmann R (2012). Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water. *Water Res*, 46(15):4677–4686.
- Wang C, Shih Y (2015). Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes. *Sep Purif Technol*, 140:6-12.

- Wang N, Zheng T, Zhang G, Wang P (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J Environ Chem Eng*, 4:762-787.
- Xing B, Senesi N, Huang PM (2011). *Biophysico-Chemical Processes of Anthropogenic Organic Compounds in Environmental Systems*, Wiley 2011.
- Yang XJ, Tian PF, Zhang XM, Yu X, Wu T, Xu J, Han YF (2014). The generation of hydroxyl radicals by hydrogen peroxide decomposition on FeOCl/SBA-15 catalysts for phenol degradation. *AIChE Journal*, 61:166–176.
- Yoon TH, Hong LY, Kim DP (2011). Photocatalytic reaction using novel inorganic polymer derived packed bed microreactor with modified TiO₂ microbeads. *Chem Eng J*, 167:666–670.
- Youssef O, Mokhtar G, Abdelly C, Mohamed SN., Mokhtar Z, Guido F (2013). Changes in volatile compounds and oil quality with malaxation time of Tunisian cultivars of *Olea europea*. *Int J Food Sci Tech*, 48(1):74-81.
- Zhang N, Geronimo I, Paneth P, Schindelka J, Schaefer T, Herrmann H, Vogt C, Richnow HH (2016). Analyzing sites of OH radical attack (ring vs. side chain) in oxidation of substituted benzenes via dual stable isotope analysis ($\delta(13)\text{C}$ and $\delta(2)\text{H}$). *Sci Total Environ*, 542.
- Zhang H, Wu X, Li X (2012). Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fered–Fenton process. *Chem Eng J*, 210:188–194.
- Zoschke K, Börnick H, Worch E (2014). Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment—a review. *Water Res*, 52:131-145.

Legislación consultada

- REGLAMENTO (CEE) No 2568/91 DE LA COMISIÓN de 11 de julio de 1991 relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1991R2568:20080101:ES:PDF>
- REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) No 1348/2013 DE LA COMISIÓN de 16 de diciembre de 2013 que modifica el Reglamento (CEE) no 2568/91 relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis <https://www.boe.es/doue/2013/338/L00031-00067.pdf>
- REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) No 29/2012 DE LA COMISIÓN de 13 de enero de 2012 sobre las normas de comercialización del aceite de oliva (texto codificado) <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:012:0014:0021:ES:PDF>

Directivas 75/440/CEE: DIRECTIVA DEL CONSEJO de 16 de junio de 1975 relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros. https://www.chsegura.es/export/descargas/cuenca/legislaciongeneral/docsdescarga/DIRECTIVA_75_440_CEE.pdf

Directiva 78/659/CEE Relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces http://www.mapama.gob.es/es/agua/publicaciones/02_Manual_Directiva_78_659_CEE_tcm7-28958.pdf

Directiva 80/778/CEE: DIRECTIVA DEL CONSEJO de 15 de julio de 1980 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex%3A31980L0778>

Directiva 98/83/CE: DEL CONSEJO de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A31998L0083>

Directiva 76/160/CEE: del Consejo, de 8 de diciembre de 1975, relativa a la calidad de las aguas de baño. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=URISERV%3A128007>.

Directiva 2006/44/CE: DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 6 de septiembre de 2006 relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces. http://www.consolider-tragua.com/Normativa/Directiva_2006_44_CE.pdf

Directiva 2006/113/CE relativa a la calidad exigida a las aguas para la cría de moluscos. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=URISERV%3A128177>

Directiva 2006/11/CE. DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 15 de febrero de 2006 relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:064:0052:0059:ES:PDF>

Directiva 76/464/ (DEROGADA) CEE DEL CONSEJO, DE 4 DE MAYO DE 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad. http://www.madrid.org/rlma_web/html/web/FichaNormativa.icm?ID=1170

Directiva 2008/105/CE DIRECTIVA DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que semodifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE. <https://www.boe.es/doue/2008/348/L00084-00097.pdf>

Directiva 96/61/CEE DEL CONSEJO de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1996L0061:20060224:ES:PDF>

Directiva Marco 2000/60/CEE Directiva 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex%3A32000L0060>

Directiva 2009/90/ce de la comisión de 31 de julio de 2009 por la que se establecen, de conformidad con la directiva 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas http://www.madrid.org/rlma_web/html/web/FichaNormativa.icm?ID=1769

Directiva 75/442/CEE DIRECTIVA DEL CONSEJO de 15 de julio de 1975 relativa a los residuos <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX:31975L0442>

Directiva 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/ALL/?uri=uriserv:OJ.L_.2001.331.01.0001.01.SPA

Directiva 91/271/CEE DEL CONSEJO, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. http://www.mapama.gob.es/es/agua/publicaciones/03_Manual_Directiva_91_271_CEE_tcm7-28959.pdf

DIRECTIVA 96/61/CE DEL CONSEJO de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1996L0061:20060224:ES:PDF>

Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1995-27963>

Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-1996-7159

REAL DECRETO 2116/1998, de 2 de octubre, por el que se modifica el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1998-24166>

Ley 22/1988, 28 julio, de Costas. http://noticias.juridicas.com/base_datos/Admin/122-1988.t6.html

Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. http://noticias.juridicas.com/base_datos/Admin/rdleg1-2001.html

Ley 29/1985 (Derogada), de 2 de agosto, de Aguas. https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-1985-16661

Ley 46/1999 de 13 de diciembre, de modificación de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. http://noticias.juridicas.com/base_datos/Admin/l46-1999.html

Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los títulos preliminar I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-1986-10638>

Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los Títulos preliminar, I, IV, V, VI y VIII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2003-11384>

Real Decreto 1290/2012 Real Decreto 1290/2012, de 7 de septiembre, por el que se modifica el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, y el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, del desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. <http://www.boe.es/boe/dias/2012/09/20/pdfs/BOE-A-2012-11779.pdf>

Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.RD 927/1988 derogado por anterior <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2015-9806>

Ley 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2002-12995>

Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2011-13046>

Ley 10/1998, (Derogada) de 21 de abril, de Residuos. https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-1998-9478

Decreto 109/2015, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento de Vertidos al Dominio Público Hidráulico y al Dominio Público Marítimo-Terrestre de Andalucía. <http://www.juntadeandalucia.es/boja/2015/89/3>

Decreto 356/2010, de 3 de agosto, por el que se regula la autorización ambiental unificada, se establece el régimen de organización y funcionamiento del registro de autorizaciones de actuaciones sometidas a los instrumentos de prevención y control ambiental, de las actividades potencialmente contaminadoras

de la atmósfera y de las instalaciones que emiten compuestos orgánicos volátiles, y se modifica el contenido del Anexo I de la Ley 7/2007, de 9 de julio, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental. <http://www.juntadeandalucia.es/boja/2010/157/2>

Otros

Comisión Europea (2006) Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industries. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/fdm_bref_0806.pdf

ES/00327/26.11.2003 REGLAMENTO (CEE) No 2081/92 DEL CONSEJO «ANTEQUERA» No CE: ES/00327/26.11.20 (Relativo a la protección de las indicaciones geográficas y de las denominaciones de origen) <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:C:2005:177:0028:0032:ES:PDF>.

PROSODOL Projecto Life: Integrated Strategy of actions measures and means suitable for Mediterranean Countries (2012) Analysis of national and European legislative frameworks for Oil Olive Waste and Soil Protection. http://www.prosodol.gr/sites/prosodol.gr/files/ACT15_1.pdf

TD/OLIVE OIL.10/6. Diario official de la Unión europea CONFERENCIA DE LAS NACIONES UNIDAS SOBRE COMERCIO Y DESARROLLO. CONVENIO INTERNACIONAL DEL ACEITE DE OLIVA Y LAS ACEITUNAS DE MESA DE 2005, Ginebra. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:302:0047:0067:ES:PF>

Usaquen Alvarado SM (2008). Aprovechamiento y valorización del alpeorujo tratado termicamete como: Fertilizante biológico y fuente de hidroxitirosol. Trabajo Fin de Grado Facultad de Ciencias, Microbiología Industrial Universidad Javeriana. <http://www.javeriana.edu.co/biblos/tesis/ciencias/tesis125.pdf>

Páginas web de consulta

<http://www.internationaloliveoil.org/store/index/48-olivaepublications>
<http://www.oliveoilsource.com/page/extraction-process#Cleaning>
<http://www.ujae.es/huesped/aceite/articulos/cambiote.htm>
<http://www.alfalaval.com/globalassets/documents/products/process-solutions/olive-oil-solutions/washing-machines/cleaning-and-washing-sections-for-olive-oil-extraction-plants.pdf>.

3. OBJETIVOS/OBJECTIVES

OBJETIVOS

Actualmente, España es el primer productor de aceite de oliva a nivel mundial. Esta producción provoca la generación de grandes volúmenes de aguas de lavado de aceite y aceitunas, que se acumulan en balsas de pocas profundidades para su evaporación durante los meses del verano.

Estas aguas residuales, se caracterizan por su alto impacto ambiental y por ser difíciles de tratar ya que cuentan con una alta carga orgánica (altos valores para la DQO y el TOC). La disminución de este impacto ambiental resulta de primera necesidad social y económica para España como para el resto de los países productores del aceite de oliva. En este sentido, son muchos los investigadores que están trabajando a nivel mundial para encontrar soluciones viables desde el punto de vista económico y aplicable a nivel industrial.

En los últimos años, la industria oleícola a nivel español ha ido transformando su proceso de producción de los procesos tradicionales (prensa y de tres fases) al proceso de producción que opera utilizando un 'Decanter' de dos salidas (proceso de dos fases), produciendo aguas de lavado de aceite y de aceitunas que teóricamente deben contar con una baja carga orgánica.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es la evaluación de la situación actual de las aguas residuales de la industria oleícola y estudiar el tratamiento de dichas aguas mediante la aplicación de tecnologías avanzadas de oxidación con el fin de obtener diferentes aguas finales acordes a la legislación vigente, permitiendo su vertido a los cauces públicos, su uso en riego o su reutilización en el propio proceso o en otros procesos. Asimismo, los objetivos específicos son:

1. Caracterización físico-química de las aguas residuales industriales procedentes de la industria del aceite en la Comunidad Autónoma de Andalucía.
2. Identificación de los rangos de variación de las cargas orgánicas (DQO y TOC) de las aguas residuales generadas en las distintas fábricas andaluzas.
3. Estudiar la aplicación de diferentes tecnologías avanzadas de oxidación en el tratamiento de las aguas residuales y establecer las mejores técnicas a aplicar en función de la carga orgánica del agua residual y del coste del tratamiento. Principalmente, estudiar las siguientes técnicas:
 - i. Fotólisis artificial (aplicación de luz ultravioleta).
 - ii. Oxidación utilizando peróxido de hidrógeno solo.
 - iii. Emplear el sistema UV/H₂O₂.
 - iv. Aplicar el sistema de foto-Fenton (UV/catalizador/H₂O₂).

4. Evaluar la influencia de las condiciones de operación (carga orgánica inicial, concentración del oxidante añadido, dosis del oxidante, perfiles de la luz ultravioleta utilizada, número de lámparas, tipo de catalizador, concentraciones del catalizador y el efecto de la temperatura) en la eficacia del tratamiento para cada una de las técnicas mencionadas anteriormente.
5. Establecer la cinética de degradación de la materia orgánica en cada sistema de oxidación utilizado.
6. Estudiar el escalado.
7. Calcular la eficacia de cada una de las técnicas anteriormente mencionada mediante la determinación de la calidad del agua final obtenida y de los porcentajes de eliminación.
8. Determinar el potencial de incluir un post-tratamiento (neutralización, sedimentación asistida: coagulación/floculación y filtración) en la calidad del agua final.
9. Establecer la técnica a emplear en el tratamiento en función de la carga orgánica inicial de las aguas residuales.
10. Calcular las eficacias parciales y globales mediante la determinación de la calidad de las aguas finales obtenidas a la salida de cada operación, como después de aplicar el proceso completo de tratamiento.

OBJECTIVES

At the present, Spain is the country with the most production of olive oil in the world. This fact is accompanied by generation of huge volume of olive and olive oil washing wastewater (OMW) which are accumulated in evaporation ponds during summer time.

These wastewater are characterized by a very high organic load (reflected in DQO and TOC values) being difficult to be treated and producing a great environmental impact. Reduction of this impact is a primary social and financial need of Spain and other olive oil producer countries. In this sense, there are a vast number of researchers working on designing new affordable and suitable industrial solutions.

In the latest years, Spanish olive oil industrial production has been changed from traditional (press and 3-phases) into new production using Decanter with two exists (2-phases). This novel process should (theoretically) generate wastewater with lower organic load.

The main objectives of this Doctoral Thesis are the evaluation of factual situation of the olive oil wastewater as well as the study of their treatment by Advanced Oxidation Technology (AOT) with the aim of obtaining high quality treated water according to current legislation related to discharge to public waterways or to reuse in irrigation or the olive oil production process itself. Specific objectives include:

1. The OMW physico-chemical characterization produced by Olive Oil Industrial factories from Andalusia, Spain.
2. The study of the variation of organic load (DQO y TOC) from OMW generated by Andalusian Olive Oil factories.
3. Study of the application of different Advanced Oxidation Technologies for OMW treatment selecting the best techniques according to OMW organic matter and the cost of the treatment. Mainly, the following technologies:
 - i. Photolysis by UV lamps
 - ii. Oxidation using H_2O_2
 - iii. System UV/ H_2O_2 .
 - iv. Photo-Fenton system (UV/catalyst/ H_2O_2).
4. The evaluation of the influence of the operating conditions (initial organic load, oxidant concentration and added dosis, number and type of UV-lamps, type of catalyst, catalyst concentration, temperature) in the treatment efficiency.
5. Determination of removal efficiency of organic matter in each oxidation system used.
6. The study of the system at semi-industrial scale.

7. The calculation of efficiency of different AOP systems by determining final water quality and removal percentages.
8. The potential effect of using different post-treatments (neutralization, assisted sedimentation: coagulation/flocculation and filtration) in the final water quality.
9. The determination of the AOP technique according to initial organic matter in OMW.
10. The calculation of partial and global efficiency of complete treatment by determination of water quality at the beginning and at end of each operation.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. MATERIALES

4.1.1. Reactivos químicos

La lista de reactivos utilizados en este trabajo se presenta a continuación:

Tabla 4.1. Lista de reactivos químicos utilizados, fórmula, pureza, casa comercial, número CAS y uso.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Casa Comercial	Número CAS	Uso
Ácido Bórico	H_3BO_3	$\geq 99,5\%$	Sigma Aldrich	10043-35-3	Medio <i>D. magna</i>
Ácido clorhídrico	HCl	37%	Acros Organics	7647-01-0	Ajuste de pH
Ácido ortofosórico	H_3PO_4	85%	Merck	7664-38-2	Patrón IC
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98%	Panreac	-	Determinación IC/NN
carbonato ácido de sodio	$NaHCO_3$	-	Sigma Aldrich	144-55-8	Medio <i>D. magna</i>
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	-	Merck	497-19-8	Patrón IC
cloruro cálcico hexahidratado	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	99%	Panreac	10035-04-8	Medio <i>D. magna</i>
Cloruro de amonio	H_4ClN	Grado Analítico	Fischer Scientific	12125-02-9	Determinación Na^+ y patrón amonio
Cloruro de Hierro III	$FeCl_3$	30%	Panreac	7705-08-0	Catalizador
Cloruro de Hierro(III) en silica gel	$FeCl_3$	5%	Aldrich Chemistry	7705-08-0	Catalizador
Cloruro de potasio	KCl	99,60%	Merck/AnalaR NORMAPUR	7447-40-7	Patrón K^+/Cl^- y medio <i>D. magna</i>
Cloruro de Sodio	NaCl	99.5%	Fischer Scientific	7647-14-5	Patrón Cloruros y determinación K^+
Cloruro manganoso tetrahidratado	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	-	Sigma Aldrich	13446-34-9	Medio <i>D. magna</i>
Dicromato de Potasio	$Cr_2K_2O_7$	99.5%	Acros Organics	7778-50-9	Determinación DQO
Dihidrógenofosfato de dipotasio	K_2HPO_4	-	Sigma Aldrich	-	Medio <i>D. magna</i>
EDTA sal tetrasódica	EDTA	-	Sigma Aldrich	60-00-4	Medio <i>D. magna</i>

A continuación:

Tabla 4.1. Lista de reactivos químicos utilizados, fórmula, pureza, casa comercial, número CAS y uso.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Casa Comercial	Número CAS	Uso
Fenol extra puro	C_6H_6O	99%	Acros Organics	108-95-2	Patrón compuestos fenólicos totales
Fosfato monopotásico	KH_2PO_4	-	Sigma Aldrich	7778-77-0	Medio <i>D. magna</i>
Heptamolibadato de Amonio tetrahidratado	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	Para análisis	Merck	12054-85-2	Determinación nitrato/nitrito
Hexano	C_6H_{14}	95%	Panreac	NºCE: 295-570-2	Determinación del contenido en materia grasa
Hidrogenocarbonato de sodio	$NaHCO_3$	-	Merck	144-5-8	Patrón IC
HidrogenoFtalato de potasio	$C_8H_5KO_4$	Para análisis	Acros Organics/Merck	877-24-7	Patrón DQO/TC
Hidróxido de Calcio en polvo	$Ca(OH)_2$	-	Panreac	1305-62-0	Patrón Ca^{+2}
Hidróxido de sodio	$NaOH$	98%	Acros Organics	1310-73-2	Ajuste de pH
Hidróxido potásico	KOH	$\geq 99,97\%$	Sigma Aldrich	1310-58-3	Medio <i>D. magna</i>
Molibdato sódico dihidrato	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	$\geq 99,5\%$	Fischer Scientific	10102-40-6	Medio <i>D. magna</i>
Nitrato de cobalto hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99,99%	Sigma Aldrich	10026-22-9	Medio <i>D.magna</i>
Nitrato de potasio	KNO_3	Para análisis	Merck	7757-79-1	Patrón NT
Nitrato de sodio	$NaNO_3$	Para análisis > 99,9%	Merck/Sigma Aldrich	7631-99-4	Patrón nitrato/nitrito y medio <i>D. magna</i>
Óxido de Hierro (III) hidratado	$HFeO_2$	Grado de catálisis	Aldrich Chemistry	20344-49-4	Catalizador
Oxido de Manganeso	MnO_2	-	Fischer Scientific	1313-13-9	Catalizador y eliminación de H_2O_2 residual
Oxido de titanio	TiO_2	99,5%	Aldrich Chemistry	13463-67-7	Catalizador
Oxisulfato de titanio(IV) en solución de ácido sulfúrico	$O_5STi \cdot H_2SO_4$	-	Fluka Analytical	123334-00-9	Determinación de H_2O_2 residual

A continuación:

Tabla 4.1. Lista de reactivos químicos utilizados, fórmula, pureza, casa comercial, número CAS y uso.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Casa Comercial	Número CAS	Uso
Perclorato de Hierro III	$\text{Cl}_3\text{FeO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	Aldrich Chemistry	15201-61-3	Catalizador
Peróxido de Hidrógeno	H_2O_2	30% />30% w/v	Panreac/Fisher Scientific	7722-84-1	Oxidante
Sulfato de magnesio heptahidratado	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	>99%	Fischer Scientific	10034-99-8	Medio <i>D. magna</i>
Sulfato de amonio ferroso hexahidratado	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Para análisis	Merck	7783-85-9 / 7783-20-2	Patrón nitrato-nitrito/TN
Sulfato de cobre pentahidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98\%$	Sigma Aldrich	7758-99-8	Medio <i>D. magna</i>
Sulfato de hierro II heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99%	Sigma-Aldrich	7782-63-0	Catalizador y medio <i>D. magna</i>
Sulfato de hierro III hidratado	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	97%	Sigma-Aldrich	15244-10-7	Catalizador
Sulfato de magnesio	MgSO_4	Grado de laboratorio	Fischer Scientific	7487-88-9	Determinación NH_4^+
Sulfato de Mercurio(II)	-	-	Acros Organics	7783-35-9	Determinación DQO
Sulfato de plata 6,6g/L en ácido sulfúrico	Ag_2SO_4	-	Panreac	-	Determinación DQO
Sulfato de Zinc Heptahidratado	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	>99,0%	Sigma Aldrich	7446-20-0	Medio <i>D. magna</i>

4.1.2. Floculantes y coagulantes

La lista de floculantes y coagulantes usados para los ensayos de floculación realizados en este trabajo se presentan a continuación

Tabla 4.2 Lista de coagulantes y floculantes utilizados con sus principales características.

Propiedades físico-químicas	Orgánicos			Inorgánicos	
	Floc. CS/51	Nalco 9913	Nalco GR-204	Bentonita	Esmectita
Carácter	Catiónico	Aniónico	Catiónico	Catiónico	Catiónico
Densidad de carga	Alta	Alta	Alta	-	-
Estado físico	Granular	Granular	Líquido	Polvo	Polvo
Color	Blanco	Blanco	Blanco roto opaco	Ocre	Beig claro
Olor	Ninguno	Ninguno	Hidrocarbano	ninguno	Ninguno
pH, sol. 5 g/L	2,5-4,5	-	3,0-5,0	-	-
Granulometría (mm)	1,25	-	1,06	-	-
Densidad aparente (g/cm ³)	0,8	1,25	1,05	0.75	-
Viscosidad sol. 5 g/L (cps)	700	-		-	-
Solubilidad en agua	Limitada	Completa	Emulsionable	Limitada	Limitada
Casa comercial	Lamirsa Laboratorios Miret SA	Nalco	Nalco	GEDAR	GEDAR

4.1.3. Otros materiales

En este apartado se indican los materiales usados en los ensayos de filtración durante el desarrollo experimental de esta Tesis y son: el carbono activo de la casa Panreac (CAS. 7440-44-0) en grado técnico, arena de sílice de 0,7 mm de la empresa AXTON y huesos de aceitunas obtenidos de una fábrica de aceitunas de mesa de Portugal.

4.2. TOMA DE MUESTRAS

Las aguas residuales industriales utilizadas para el desarrollo de este trabajo de investigación fueron recolectadas de almazaras de diferentes zonas geográficas de Andalucía durante los años 2014-2017.

La toma de muestras se ha realizado, al comienzo del proceso de extracción del aceite de oliva, en las máquinas de lavado de aceitunas (aguas de lavado de aceitunas) y a la salida de las centrífugas verticales al final del proceso (aguas de lavado de aceite) durante la campaña de recogida de las aceitunas (los meses de octubre a febrero). También, se tomaron muestras de las balsas de acumulación en los meses de abril a mayo cuando no se disponía en el laboratorio de aguas residuales para mantener el correcto desarrollo de la experimentación.

Todas las muestras recogidas, se han tomado en garrafas de 25 L y se han almacenado sin modificaciones o adiciones, a temperatura ambiente en el laboratorio.

4.3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

Los experimentos se han realizado en reactores de vidrio de 1 y 2 litros con dos entradas: 1) para la toma de muestra, 2) para la adición de agua oxigenada. Además presenta una apertura mayor en el centro para la introducción de la lámpara de luz ultravioleta. La agitación del reactor se lleva a cabo usando un imán y un agitador tipo Highdolph, mod. Lab-Mix 25 (Figura 4.1).

En el caso de los experimentos realizados con reactores de 10 L la apertura mayor en el centro sirvió para el sistema de agitación con pala (mezcla perfecta) rodeada de varias aperturas donde se introdujeron las lámparas UV. Las lámparas de luz UV usadas son de inmersión del tipo TQ 150; N°. 5600 1725; brand HNG Germany G4 con una longitud total de inmersión de 384 mm y una longitud de la parte luminosa de 303 mm. El centro de emisión de la lámpara es de 44 mm, 150 W de potencia en el rango 200-700. Los perfiles de emisión de las diferentes lámparas se pueden consultar en el Anexo I del presente documento.

La lámpara está envuelta en una camisa por la que circula agua procedente de un Chiller tipo PolyScience que permite mantener la temperatura del reactor constante. El seguimiento de la temperatura del reactor se realiza usando un termómetro insertado en el reactor.

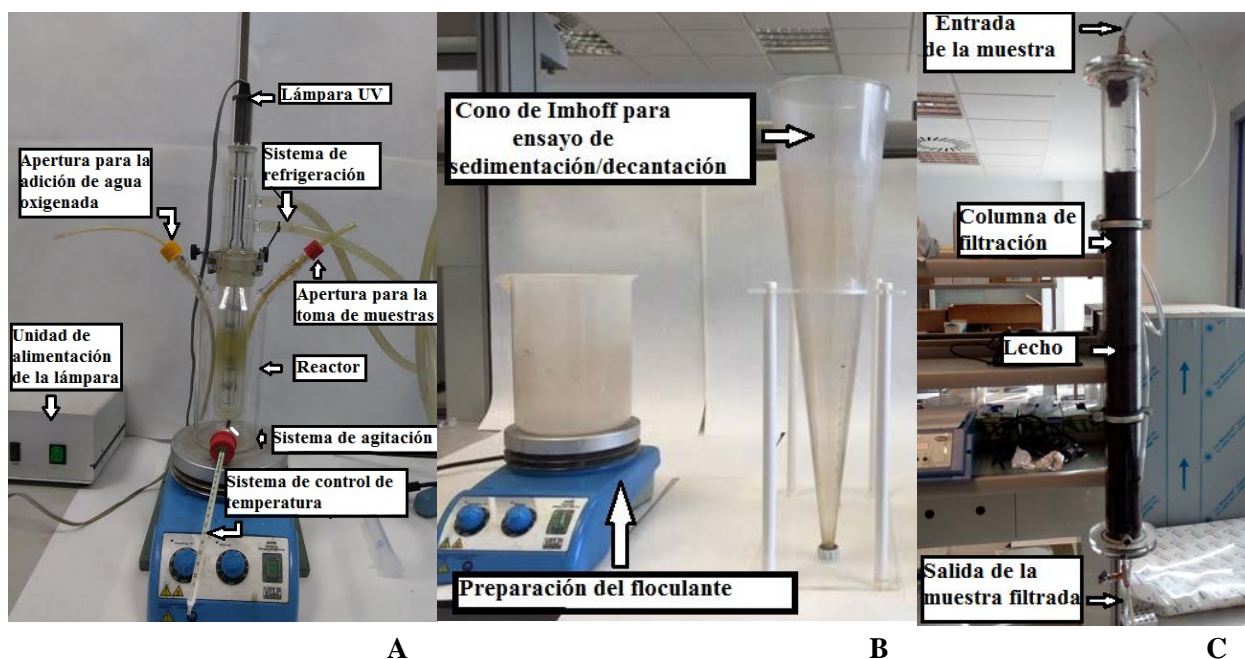


Figura 4.1. Fotorreactor utilizado para la degradación de la materia orgánica de las aguas de las almazaras.

Los ensayos de sedimentación/floculación se han desarrollado en conos de Imhoff de 1 L de capacidad (Figura 4.1.B). La preparación del floculante se realizó en un vaso de precipitado bajo agitación usando un imán y un agitador tipo Highdolph, mod. Lab-Mix 25.

La filtración de las aguas residuales tuvo lugar en columnas de filtración de metracrilato de 1 m de altura y 7 cm de diámetro con un flujo de abajo hacia arriba. La altura del lecho filtrante varió dependiendo de la

naturaleza del cuerpo filtrante. En los casos de arena, hueso de aceitunas y carbón activo la altura ha sido igual a 74,5 cm, 67 cm y 77,5 cm, respectivamente.

4.4. METODOLOGÍA

4.4.1. Oxidación química avanzada

Para los ensayos de foto-Fenton, en cada experimento se introduce el agua residual industrial a tratar (caracterizada previamente) en un vaso de precipitado. Se añade el catalizador y se ajusta la mezcla a pH 3 con una disolución de 5N-HCl. Se introduce la mezcla en el fotorreactor, se pone en marcha el sistema de agitación y se enciende la lámpara UV. Posteriormente, se introduce lentamente la disolución de H_2O_2 .

En esta Tesis Doctoral se han llevado a cabo diferentes series experimentales cambiando las siguientes condiciones de operación:

1. Tipo de catalizador: catálisis homogénea (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
2. Concentración de los catalizadores.
3. Concentración de agua oxigenada.
4. Concentración de la disolución del agua oxigenada inicial.
5. Temperatura de reacción.
6. Carga orgánica del agua residual industrial.
7. Lámparas con diferentes perfiles de emisión

En el caso de los experimentos control (sistemas UV, H_2O_2 y UV/ H_2O_2) se han probado diferentes condiciones de operación de los siguientes parámetros:

1. pH.
2. Velocidad de agitación.
3. Velocidad de suministro de aire
4. Carga orgánica inicial del agua residual industrial.
5. Dosis y concentración del peróxido de hidrógeno.

Los experimentos se han desarrollados durante 180 min, en el transcurso de los experimentos se han tomado muestras a diferentes tiempos. La temperatura habitual de operación ha sido de 20 °C (excepto para la serie experimental donde se estudia el efecto de temperatura). Las condiciones de agitación se escogieron para una correcta homogeneización de la muestra, optando por 1000 rpm para el reactor de 2 L y 700 rpm en los reactores de 1 L. El pH de operación se mantuvo en 3 para todas las series experimentales (Nieto et al., 2015).

Las muestras se tomaron a diferentes tiempos de operación y se ha usado el MnO_2 para eliminar el H_2O_2 residual. Esto es gracias a que el óxido de manganeso se oxida a Mn^{+2} y Mn^{+3} por acción de H_2O_2 , que pasa a O_2 y H_2O . Además, los radicales hidroxilo formados pueden volver a dar lugar a MnO_2 regenerando el catalizador y eliminando los agentes reaccionantes del medio.

4.4.2. Coagulación/Floculación

El estudio de la coagulación/floculación de las aguas residuales se ha llevado a cabo sean brutas o tratadas mediante foto-Fenton con las siguientes condiciones de operación 3 g/L catalizador FeCl_3 y una estequiometría de la reacción de 160% de H_2O_2 . Durante los experimentos los volúmenes ocupados por los sólidos separados fueron retirados a lo largo del tiempo.

En este sentido, se han probado diferentes dosis para cada coagulante/floculante estudiado. Los floculantes usados en este proyecto han sido seleccionados tras una revisión de aquellos disponibles en el mercado de acuerdo a su capacidad de floculación. Se han seleccionado dos coagulantes minerales y cinco floculantes orgánicos. El uso de los coagulantes es directo, mientras que los floculantes deben ser preparados previamente. La preparación de los floculantes consistió en mezclar la cantidad ensayada del mismo con agua del grifo en dos etapas: (1) Agitación fuerte (se agita a 700 rpm durante 1 min) para homogenizar la dispersión y promover un considerable número de colisiones entre las partículas suspendidas; (2) Agitación suave (se agita a 375 rpm durante 30 min) para facilitar el crecimiento de los flóculos (Grant et al., 2001). La calidad de la fase líquida obtenida tras la decantación fue determinada mediante la medida de los parámetros habituales de caracterización. La tabla 4.2 muestra los coagulantes y floculantes usados en este trabajo.

4.4.3. Filtración

Esta operación tuvo lugar siempre en aguas previamente oxidadas y floculadas. Para la filtración de las aguas tratadas se requirió la limpieza e hidratación del lecho previamente mediante el bombeo continuo de agua de grifo durante media hora. Posteriormente, se bombeó con un caudal de 139 mL/min las aguas residuales tratadas a la columna de filtración. Durante algunos ensayos de filtración se recogieron muestras a diferentes tiempos. La duración de la filtración dependió del volumen de agua a filtrar. Los lechos filtrantes ensayados fueron: arena, huesos de aceituna y una mezcla de carbono activo y arena al 2% de carbono activo.

4.5. MÉTODOS ANALÍTICOS

La caracterización de las aguas residuales industriales se ha realizado determinando los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica, turbidez, sólidos totales, sólidos en suspensión, materia orgánica, cenizas, demanda química de oxígeno (DQO), compuestos fenólicos totales (CFT), rendimiento graso, oxígeno disuelto, demanda biológica de oxígeno (DBO₅), carbono total (TC), carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (IC), nitrógeno total (TN), nitratos y nitritos (NO₂+NO₃), hierro total, cloruros, sulfatos. Los iones medidos fueron: catión sodio (Na⁺), catión amonio (NH₄⁺), catión potasio (K⁺), catión de calcio (Ca²⁺). Además, se analizó el contenido en los siguientes metales pesados: cinc (Zn), hierro (Fe), magnesio (Mg) y manganeso (Mn). Las rectas de calibrado obtenidas para los métodos colorimétricos se recogen en el Anexo II.

4.5.1. Medida de pH y otros iones

El pH se define como el logaritmo decimal de la inversa de la concentración de los protones H⁺:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (4.1)$$

La determinación de pH consiste en medir el potencial químico generado a través de una fina membrana de vidrio que separa dos soluciones con diferente concentración de protones. La solución interna de la sonda es una solución con un pH conocido y la otra es la de la muestra de agua a medir. Variando la composición del vidrio empleado en la construcción del bulbo del electrodo, se pueden preparar electrodos que posean una respuesta preferente a otros iones como los usados para medir el sodio, amonio, potasio y calcio. Todos ellos juntos con el pH fueron medidos usando un pH-metro de la firma Crison, mod. GLP 22C.

4.5.2. Conductividad eléctrica (EC)

La conductividad eléctrica (Electrical conductivity en inglés, EC) es la medida de la habilidad de un conductor de conducir la corriente eléctrica. Para una muestra acuosa esta habilidad depende de todos los iones presentes en la muestra y por tanto depende del número de iones por unidad de volumen de la solución y de la capacidad que tiene cada ión al moverse tras haberle sido aplicado un potencial eléctrico (Walton, 1989). La determinación de la EC se ha determinado directamente con un conductímetro Crison, mod. GLP31.

4.5.3. Turbidez

La transparencia de una disolución de agua es un factor decisivo que determina su calidad. La presencia de materias en suspensión como arcilla, materias orgánicas o inorgánicas y microorganismos disminuyen la transparencia de las muestras. La falta de transparencia de las disoluciones se puede medir en términos de turbidez. La medida de turbidez se basa en la propiedad óptica de la luz de dispersarse o absorberse cuando atraviesa un líquido en lugar de transmitirse en línea recta (APHA et al., 1992).

La turbidez fue determinada directamente con un turbidímetro Hanna, mod. HI93703 diseñado de acuerdo con el método nefelométrico determinado en la norma ISO 7027 de determinación de turbidez en la calidad del agua (ISO 7027-1:2016).

El aparato ilumina la muestra con una fuente de luz infrarroja LED a 890 nm, por lo que las interferencias de color son mínimas. Un sensor detecta los rayos de luz que atraviesan la muestra y son desviados debido a las partículas disueltas. La turbidez se presenta en unidades nefelométricas de turbidez (NTU) que es idéntico a las unidades de turbidez de formazina (FTU).

4.5.4. Sólidos y cenizas

Los sólidos son los materiales suspendidos o disueltos en aguas limpias o residuales. Los sólidos pueden afectar negativamente a la calidad del agua. Para las aguas potables el límite de sólidos está en 500 mg/L.

Los sólidos totales son el material remanente tras la evaporación de toda el agua y compuestos volátiles a 105°C. Se han determinado llevando una muestra de agua residual a una estufa de 105 °C hasta pesada constante. La diferencia de peso de la muestra antes y después del secado, expresada en porcentaje referida al peso total de la muestra corresponde a los sólidos totales (Sluiter et al., 2008).

La humedad y materias volátiles de la muestra se han calculado haciendo la diferencia de 100 y el porcentaje de los sólidos totales.

Los sólidos en suspensión se han medido determinando los sólidos totales que hay en una muestra tomada del sobrenadante tras dejar reposar un litro de muestra en una probeta cilíndrica durante una hora.

Las cenizas de una muestra son el término analítico equivalente al residuo inorgánico que queda después de calcinar la materia orgánica (Nollet, 1996). Las cenizas se han determinado introduciendo una muestra de aguas residuales en un horno a 575 °C durante el tiempo necesario para la incineración completa de la muestra (mínimo 3 h, Norma TAPPI, 2002). La diferencia entre los sólidos totales y las cenizas resulta en los sólidos denominados “volátiles” o materia orgánica. La medida tanto de sólidos totales y suspendidos, cenizas y materia orgánica se expresa en % (p/p) sobre el peso total de la muestra medida.

4.5.5. Oxígeno disuelto (OD)

El oxígeno es un elemento de vital importancia en aguas naturales, de proceso o residuales y se encuentra disuelto en las mismas. La naturaleza de la muestra acuosa y las condiciones ambientales (temperatura y presión) establecen la máxima concentración de oxígeno disuelto (OD) (o de saturación) en la muestra.

El OD fue medido con un Oxímetro portátil OXI 45 P tipo Crison. Éste es un medidor con membranas permeables al O₂ disuelto en la muestra de tipo polarográfico. Eso significa que presenta un cátodo donde el O₂ que entra reacciona generando una corriente eléctrica. La corriente es proporcional a la concentración de OD que reacciona. El equipo, de acuerdo a los valores de la calibración, transforma dicha corriente en % o mg/L de OD. En nuestro caso, OD fue medido usando las unidades de medida mg/L de saturación.

Además el propio equipo mide la temperatura y corrige automáticamente los efectos de la presión atmosférica y de la salinidad sobre la medida.

4.5.6. Demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅)

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) mide la cantidad equivalente de oxígeno requerida por los microorganismos aerobios para la degradación bioquímica de materia orgánica de una muestra durante un intervalo de tiempo específico y a una temperatura determinada. Las condiciones estándar del ensayo incluyen incubación en la oscuridad a 20 °C por un tiempo de cinco días (DBO₅²⁰).

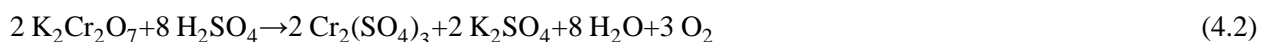
Para la medición de este parámetro se han utilizado botellas opacas de entre 250-500 ml de capacidad con sello de agua. Éstas se introducen en un baño de agua, controlado termostáticamente a 20 ± 1°C y se cubre el baño para evitar que la luz entre y se lleven a cabo procesos fotosintéticos de producción de oxígeno disuelto. El contenido de oxígeno disuelto antes y después de la incubación se midió usando un Oxímetro portátil tipo OXI 45 P tipo Crison.

4.5.7. Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) es la cantidad equivalente de oxígeno requerida para oxidar la materia orgánica de una muestra de cualquier naturaleza, agua natural, residual o industrial (APHA et al., 1992).

Su determinación se rige según las normativas alemanas “German Standard Method DIN 38 409-H41-1 y DIN ISO 15 705-H45” aprobadas por la Agencia de Protección Ambiental Americana “Environmental Protection Agency, EPA”.

El consumo de oxígeno es medido por el oxidante utilizado mediante espectrometría midiendo la extinción de su color amarillo naranja del dicromato remanente. La idea es que la materia orgánica es oxidada por el oxígeno liberado por el dicromato en medio ácido. Así por cada dos moles de dicromato que se reducen, se generan tres moles de oxígeno según la reacción:



Para su determinación se prepara una disolución altamente oxidante de dicromato potásico (8,166 g de K₂Cr₂O₇ en 200 mL de agua ultrapura). La reacción tiene lugar en condiciones ácidas y requiere de un catalizador por lo que se debe preparar una disolución de 10 g de sulfato de plata (Ag₂SO₄) como catalizador en 600 ml de ácido sulfúrico concentrado. Ambas disoluciones se mezclan y se llevan a un matraz de 1 L el cual se enrasa con agua ultrapura.

Dicha reacción tiene lugar a 150 °C, por lo que se debe introducir la muestra en un bloque térmico con control de temperatura. La muestra se forma de la siguiente forma 2 mL de agua residual, 3 mL de la mezcla anterior y una pequeña dosis de sulfato de mercurio HgSO₄ para eliminar la interferencia del ión cloruro (Bullock et al., 1996). El tiempo de reacción es de 2 h. Una vez enfriado el tubo a temperatura ambiente, se mide la absorbancia en un espectrofotómetro a 620 nm. Paralelamente, se prepara un blanco con agua

ultrapura y una recta de calibrado a diferentes valores de DQO (150-1500 mg O₂/ L) utilizando diferentes concentraciones de la disolución patrón.

Finamente, indicar que las medidas de la DBO₅²⁰, DO y DQO todas se expresan en mg O₂/L.

4.5.8. Determinación de especies de carbono y nitrógeno

La determinación del carbono orgánico (TOC) es una alternativa para la medición de la materia orgánica. Se trata de una medida más rápida, selectiva y directa del contenido orgánico ya que no depende del estado oxidativo de los compuestos orgánicos presentes en la muestra, ni tiene en cuenta otros enlaces orgánicos de nitrógeno o hidrógeno o inorgánicos que sí pueden contribuir en la medida de la DQO.

La medida del carbono total (TC), carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (IC), nitrógeno total (TN) y la suma de los contenidos de NO₂+NO₃ se han llevado a cabo utilizando un analizador de carbono y nitrógeno total tipo Skalar mod. Formacs^{HT} TOC/TN. En este sistema, se inyecta la muestra la cual pasa a un horno de combustión catalítica a alta temperatura (850°C). Tras la combustión de los compuestos orgánicos e inorgánicos se genera agua (que es eliminada) y CO₂. La información sobre la cantidad de CO₂ generada es recogida por el detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR). En el caso del carbono inorgánico (CO₂ disuelto, carbonatos y bicarbonatos) se acidifica la muestra con ácido fosfórico para romper el equilibrio ácido-base de estas especies y transformarlas en CO₂ de forma que pueda ser medida por el detector de IR-NDIR. La diferencia entre el carbono orgánico y el inorgánico será la medida del TOC expresado en mg/L.

También, el sistema cuenta con una caldera donde se produce una combustión catalítica a 850°C de la muestra con el fin de determinar el nitrógeno total. La oxidación pirolítica produce la conversión del nitrógeno en óxido nítrico, el cual es medido en el analizador Formacs^{TN}. Por otra parte, puede medirse la cantidad de NO₂+NO₃ mediante un proceso de reducción química, donde el NO₃ y NO₂ se reducen a óxido nítrico (NO) el cual es detectado por un detector CLD. Los valores de nitrógeno se expresan en unidades de mg/L.

4.5.9. Compuestos fenólicos totales

La determinación de los compuestos fenólicos totales se basa en un método colorimétrico de análisis de agua de vertidos industriales, UNE 77-053-83. El procedimiento es análogo al de EPA 420.1, US Standard Methods 5530 e ISO 6439. El procedimiento usado es el correspondiente al Test Fenol 1.00856.0001 de Merck. Este procedimiento se basa en que los compuestos fenólicos reaccionan con la 4-aminoantipirina a pH básico en presencia de ferricianuro de potásico para formar un compuesto coloreado en una escala de amarillo a marrón, según la concentración del compuesto coloreado antipirina. Para ello, se toman 10 mL de muestra y se le adiciona 1 mL de reactivo Ph-1, una microcuchara rasa de reactivo Ph-2 y una microcuchara rasa de reactivo Ph-3. Todos los reactivos y microcucharas vienen en el mismo Kit. Se deja reaccionar 10 min y se determina la absorbancia a 475 nm. La recta de calibrado se prepara a base de fenol y el resultado se expresa en mg compuestos fenólicos totales por litro.

4.5.10. Materia grasa

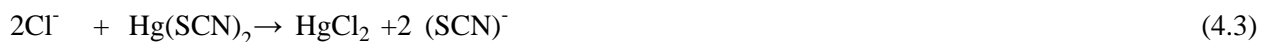
La determinación del contenido graso de una muestra se realiza mediante una extracción líquido-líquido. Para ello, se toman 300 g de muestra y se mezclan con 100 mL de n-hexano en un embudo de decantación sin agitación brusca. Tras 30 minutos, se separan ambas fases y se repite el procedimiento hasta 3 extracciones siempre con n-hexano puro. La separación de n-hexano se lleva a cabo por destilación en un Soxhlet. El n-hexano residual que queda en la muestra se elimina en una estufa a 105 °C hasta pesada constante. La materia grasa final respecto al peso inicial de la muestra original por 100 corresponde al porcentaje en materia grasa.

4.5.11. Hierro total

Para la determinación del hierro total, se ha utilizado el método descrito en “Standard Methods ISO 8466-1” y en “German DIN 38402 A51” para un intervalo de medida de 0,005–1,000 mg/L de iones de hierro (II), mediante el kit 1.14761.0001, de la compañía Merck. Se procede tomando 5 mL de muestra a la que se adicionan 3 gotas del reactivo y se deja reposar 3 min (tiempo de reacción). La muestra presenta color azul-violáceo y su absorbancia se mide a 565 nm. La recta de calibrado (0,005–1,000 mg Fe/L) se ha realizado usando diferentes concentraciones de hierro.

4.5.12. Cloruros

El método usado para medir la cantidad de cloruros es análogo a EPA 325.1 y US Standard Methods 4550-Cl-E y se utiliza para un intervalo de medida de 2,5-250 mg/L de Cl⁻. Esta medida está basada en el uso de un reactivo de tiocianato de mercurio. Los iones cloruros presentes en las aguas, desplazan cuantitativamente el ión tiocianato de su sal mercuríca (Reacción 4.3). Luego se hace reaccionar el tiocianato libre con el ión férrico formando un complejo proporcional a la concentración de cloruros (Reacción 3.4).



El procedimiento consiste en tomar 1 mL de muestra y se introduce en un tubo de ensayo. Se le añaden 2,5 mL del reactivo Cl-1 y 0,5 mL del reactivo Cl-2. Se mezclan y se deja reposar 1 min. Posteriormente, se mide la absorbancia en el espectrofotómetro a 450 nm. El resultado se expresa en miligramos de cloruros por litro. La recta de calibrado se llevó a cabo usando diferentes concentraciones de NaCl.

4.5.13. Sulfatos

La determinación de sulfatos se basa en un método turbidimétrico donde se usa un kit de Merck (Test en cubetas sulfatos 114564) aprobado por la USEPA que consiste en usar iones de bario. Los iones de sulfato bórico obtenidos son difícilmente solubles y por tanto se puede medir la turbidez de las aguas en el

espectrofotómetro a 420 nm. Se toma 1 mL de la muestra y se adiciona a una cubeta de reacción preparada, luego se añade una microcuchara verde rasa (en la tapa del frasco de SO₄-1K) y se mide a 420 nm.

4.5.14. Metales pesados

La determinación de los metales pesados se realizó por absorción atómica de llama. En esta técnica la muestra es directamente aspirada a una llama de flujo laminar lo que provoca la atomización (conversión a su estado fundamental) de los elementos presentes en la solución muestra. Las temperaturas de operación rondan los 1500–3000°C. El número de átomos generados en su estado fundamental en la etapa de atomización determinará la cantidad de radiación absorbida. Los elementos atomizados absorberán la radiación proveniente de la fuente luminosa y emitirán su espectro característico. La recta de calibrado se realiza en base al análisis de la relación estadística de la absorbancia de soluciones estándar de concentración conocida del elemento a determinar frente a la concentración.

4.5.15. Peróxido de hidrógeno residual

Durante la oxidación química y para el seguimiento de la reacción se ha determinado la concentración del peróxido de hidrógeno con el objetivo de determinar el consumo de agua oxigenada y el residual sin reaccionar. La concentración de peróxido de hidrógeno se determinó por el método colorimétrico según Eisenberg (1943). En este método se forman complejos de un color amarillo-naranja de titanio que son medidos a 410 nm dada su reacción con el agua oxigenada:



Por ello, se toman 4,5 mL de agua ultrapura y se añaden 0,5 ml de muestra y 0,5 ml de Ti(SO₄)₂. La disolución resultante tiene un color anaranjado que se mide su absorbancia a 410 nm.

4.5.16. Estudio de toxicidad

La toxicidad de las aguas se realizó mediante el procedimiento de ensayo preliminar de toxicidad aguda en *Daphnia* a partir de la inhibición de la movilidad de *Daphnia magna straus* en un sistema estático según Reglamento (CE) n 440/2008, la Directriz 202 OCDE (2004) y la norma UNE-EN ISO 6341.

Durante esta prueba se determinó la concentración efectiva 50 (CE₅₀) o concentración a la cual se inmovilizan la mitad de las *Daphnias* jóvenes en una muestra durante un tiempo de exposición continua de 72 h.

Para el ensayo, se emplean 5 organismos juveniles *D. magna straus* de 6-24 h de vida en un volumen de muestra de 3 mL por tubo. El cultivo y mantenimiento de los organismos *D. magna* se llevó a cabo en aguas minerales según el protocolo PNT ECO-001. Los controles experimentales se realizan usando el mismo medio de cultivo (agua de la firma Solan de Cabras) y agua reconstituida rica en cloruro cálcico dihidratado, carbonato ácido de sodio, sulfato de magnesio heptahidratado y cloruro de potasio.

El subcultivo de *D. magna* se realiza aislando sólo las daphnias adultas a otro recipiente con agua nueva a la misma temperatura. Para las pruebas de toxicidad aguda se emplearon recipientes de vidrio de borosilicato y fueron sometidos a la rutina de limpieza cada dos días para garantizar su uso libre de factores que pudieran modificar la toxicidad de las muestras analizadas. La alimentación de estos organismos tiene lugar tres veces en semana. La biomasa usada para alimentación es la microalga *Chlorella vulgaris*.

El cultivo de *C. vulgaris* tiene lugar en el medio de cultivo BBM (Bischoff y Bold, 1963; Starr y Zeikus, 1993; Andersen 2005) en una probeta de 500 mL durante 5 días bajo la exposición a luz blanca y aireación. El cultivo en fase exponencial se centrifuga a 3000 rpm durante 20 minutos y el pellet se resuspende en 50 mL de agua destilada. Se prepara una dilución 1:10 de la suspensión obtenida y se mide su absorbancia a 440 nm. Se puede calcular el volumen de microalgas necesario para alimentar a cada ejemplar *D. daphnia* adulto según la relación existente entre dicha absorbancia y el requerimiento nutricional recogido en la recta de calibrado (Anexo II). Para la alimentación de juveniles se debe tener en cuenta que 8 juveniles precisan el alimento de un 25% más de la de una adulta. La biomasa algal se conserva a 4 °C no más de 2 semanas.

El procedimiento experimental de análisis de toxicidad de las aguas comienza reuniendo con cuidado los organismos juveniles *D. magna* desde los recipientes de cultivo a una placa de Petri pequeña y de aquí se pasan 5 juveniles a cada tubo de experimento. Cerrar los frascos y mantener a una temperatura de cultivo entre 18 y 22 ° C. Es muy importante que las muestras alcancen la temperatura de cultivo ideal antes de añadir los organismos *D. magna*. Además, todas las muestras de agua ensayadas deben ser ajustadas previamente al ensayo al rango de pH óptimo de crecimiento de las *D. magna* entre 7.5 y 8.5. No airear, ni alimentar. El conteo de animales inmóviles se realizará a las 24, 48 y 72 h de exposición. Se consideran inmovilizados los organismos incapaces de desplazarse durante los 15 segundos siguientes a una ligera agitación del recipiente de ensayo, aunque puedan mover sus antenas (EPA, 1996).

4.6. Bibliografía

- APHA, 1992. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation (APHA, AWWA, WPCF) (1992) *Metodos normalizados para el analisis de aguas potables y residuales*. Diaz de Santos. Madrid.
- Andersen RA. (2005): *Algal culturing techniques*, 578, Elsevier Academic Press, London.
- Beyene NW, Kotzian P, Schachl K, Alemu H, Turkušić E, Čopra A, Kalcher K (2004). (Bio) sensors based on manganese dioxide-modified carbon substrates: retrospections, further improvements and applications. *Talanta*, 64(5):1151-1159.
- Bischoff HW, Bold H.C. (1963) *Phycological studies. IV. Some soil algae from Enchanted Rock and related algal species*. University of Texas Publications, 6318:1-95.
- Bullock CM, Bicho PA, Zhang Y, Saddler JN (1996). A solid chemical oxygen demand (COD) method for determination Biomass in waste waters. *Water Res*, 30(5):1280-1284.
- Eisenberg GM (1943), Colorimetric determination of hydrogen peroxide, *Ind Eng Chem Anal Ed*, 15(5):327-328
- Grant SB, Kim JH, Poor C (2001). Kinetic theories for the coagulation and sedimentation of particles. *J Colloid Interface Sci*, 238(2):238-250.
- Nollet LML (1996) *Handbook of food analysis*; Dekker, New York.
- Sluiter A, Hames B, Hyman D, Payne C, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, Wolfe J (2008) *Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples Laboratory Analytical Procedure (LAP) National Renewable Energy Laboratory Technical Report NREL/TP-510-42621*.
- Starr RC, Zeikus JA. (1993) UTEX - The culture collection of algae at the University of Texas at Austin. *J Phycol*, 29(supplement S2):1-106.
- Walton NRG (1989). Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids-What is Their Precise Relationship? *Desalination*, 72:275-292.

Páginas web de consulta

- CSIC (2010) *Determinación colorimétrica de fenoles en agua por el método de la 4-aminoantipirina*. http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/fenoles_por_colorimetria.pdf
- Crison Instruments SA (2008) Oxímetro OXI 45 P. Manual del usuario www.crisoninstruments.com

Departamento de Medicina Legal, Toxicología y Psiquiatría. Universidad de Granada. Determinación de Metales por absorción atómica. Llama <http://www.ugr.es/~fgil/proyecto/llama/fundamento.html>199

Formacs SERIES. Analizadores TOC / TN para la prueba rápida y confiable. <http://es.skalar.com/analizadores/analizadores-toc-tn-para-la-prueba-rapida-y-confiable/#formacs-tn>

Hanna Instruments (1995) Manual de instrucciones HI 93703 Microprocesador portátil Medidor de Turbidez <http://www.pce-iberica.es/manuales/manual-hi-93703.pdf>

Institut Català de Recerca de l'Aigua. Analizador de Carbono Total. Servicios Científicos y Técnicos Unidad de Análisis Químico http://www.icra.cat/files/equipament/SCT-UAQ%2005_2.pdf

Laboratorio de DINAMA Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente Dirección Nacional de Medio Ambiente (1996) Manual de procedimientos analíticos para aguas y efluentes. http://imasd.fcien.edu.uy/difusion/educamb/docs/pdfs/manual_dinama.pdf

Linear Chemicals. Cloruros. Tiocianato. Método colorimétrico http://www.linear.es/ficheros/archivos/27_1116005C.pdf

Lukeš P (2001) Ph.D Thesis Water treatment by pulsed streamer corona discharge http://old.ipp.cas.cz/lps/public/luke_dissert.pdf

Razmilic B Merck Química Chilena SL. 4 Espectroscopía de absorción atómica. Depósitos de documentos de la FAO. <http://www.fao.org/docrep/field/003/AB482S/AB482S04.htm>

LEGISLACIÓN Y NORMAS

EPA OPPTS 850.1010 (1996). Ecological Effects Test Guidelines. Aquatic Invertebrate Acute Toxicity Test, Freshwater Daphnids

ISO 6341 International Standard ISO, Water Quality .Determination of inhibition of mobility of Daphnia magna Straus, Acute toxicity test -1996; UNE-EN ISO 6341.

ISO 7027-1:2016 .Water quality Determination of turbidity Part 1: Quantitative methods http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=62801

OCDE, París 2004, Test Guideline 202 Daphnia sp., Acute Immobilisation test

Reglamento (CE) n o 440/2008 de la Comisión de 30 de mayo de 2008 por el que se establecen métodos de ensayo de acuerdo con el Reglamento (CE) n o 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados

químicos (REACH) (Texto pertinente a efectos del EEE)

TAPPI (2002) T 211 om-02 Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Revised – 2002 <https://research.cnr.ncsu.edu/wpsanalytical/documents/T211.PDF>.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARA

Para el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se han utilizado las siguientes aguas residuales (ARAs):

1. Aguas residuales de balsas de acumulación y evaporación. A partir de ahora se van a identificar con la letra “A”.
2. Aguas residuales de las máquinas de lavado de aceituna. A partir de ahora se van a identificar con la letra “B”.
3. Aguas residuales del lavado de aceite tomadas a la salida de las centrífugas verticales. A partir de ahora se van a identificar con la letra “C”.
4. Mezclas realizadas a partir de las aguas residuales anteriores con el objetivo de homogenizar la carga orgánica inicial al comienzo de los experimentos. A partir de ahora se van a identificar con la letra “M”.

Por otra parte, cabe indicar que cuando se han realizado las diferentes muestras del mismo origen, cada toma se ha identificado con su número correspondiente. A continuación, se presenta la caracterización completa de todas las ARAs utilizadas a lo largo de esta Tesis Doctoral.

Tabla 5.1. Caracterización de las aguas residuales de almazara recogidas de balsas de evaporación.

Parámetros	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
pH	8,2	8,6	8,7	8,8	8,8	9,2	8,6	7,04	8,63
EC (mS/cm)	31	116	116	183	167	168	30,7	1,51	142
Turbidez (FTU)	142	997	885,3	1685	1685	2900	149	134	724
Sólidos totales (%)	2,32	11,4	13,4	25,7	25,7	25,8	2,32	0,0935	26,2
Sólidos suspendidos (%)	-	-	-	-	-	-	0,518	0,0625	25,06
Materia orgánica (%)	0,320	1,90	1,70	3,40	3,30	3,60	0,316	0,0501	0,177
Cenizas (%)	2,01	9,56	11,7	22,3	22,4	22,2	2,01	0,0434	25,9
DQO (mg O ₂ /L)	4062	18981	24302	56055	50379	48428	6187	511	38139
CFTs (mg/L)	465,5	189,6	179,2	422,8	422,8	455,8	20,0	7,2	84,9
Rendimiento graso (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₂ disuelto (mg/L)	-	-	-	-	-	-	0,1	7,52	0,87
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	-	-	-	-	-	-	23	-	345
TC (mg/L)	2636	14212	16077	31893	28729	29414	3710	207	29981
TOC (mg/L)	1891	11684	13371	27578	24923	25414	2903	0	25006
IC (mg/L)	746	2528	2706	4315	3807	3842	807	227	4875
NT (mg/L)	113	391,7	376	890	925	1039	87	12,59	928
Fe (mg/L)	-	42,3	42,1	110,6	108	124	48,2	9,0	107,6
Cl (mg/L)	10033	11544	12022	11575	11949	11335	8756	-	10637
SO ₄ (mg/L)	3922	1299	1221	3117	3298	3532	545	631,61	21270
Na (mg/L)	-	1650	-	-	-	-	29,0	-	388
NH ₄ (mg/L)	-	88,5	-	-	-	-	4,21	-	63,6
K (mg/L)	-	-	-	-	-	-	12,0	27	3137
Ca (mg/L)	-	-	-	-	-	-	24,3	92,5	141
Cu (mg/Kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 5.2. Caracterización de las aguas residuales de almazara recogidas del lavado de aceitunas.

Parámetros	B1	B2	B3	B4	B5
pH	6,53	7,03	5,53	6,51	6,63
EC (mS/cm)	0,779	0,901	1,51	2,33	0,170
Turbidez (FTU)	584	441	586	205	444
Sólidos totales (%)	0,184	0,107	0,241	0,591	0,823
Sólidos suspendidos (%)	0,094	0,077	-	0,162	0,140
Materia orgánica (%)	0,167	0,066	0,234	0,478	0,201
Cenizas (%)	0,017	0,041	0,007	0,114	0,622
DQO (mg O ₂ /L)	1526	479	3832	1121	11353
CFTs (mg/L)	20,3	14,151	40,2	13,9	83,6
Materia grasa (%)	0,0294	0,02	-	-	-
O ₂ disuelto (mg/L)	7,87	8,18	-	3,08	1,62
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	182	43,5	724	1770	26,5
TC (mg/L)	180	202	1068	383	389
TOC (mg/L)	73	59	815	215	142
IC (mg/L)	107	143	253	168	247
NT (mg/L)	14,5	10,0	47,5	33,1	7,60
Fe (mg/L)	31,3	2,17	8,88	12,8	37,6
Cl (mg/L)	586	321	210	246	697
SO ₄ (mg/L)	2182	364	2234	1465	1165
Na (mg/L)	0,53	0,53	1056	46,0	2,18
NH ₄ (mg/L)	23,7	36,3	34,0	33,2	0,29
K (mg/L)	29	4	-	38	0,00
Ca (mg/L)	159	128	-	977	935
Cu (mg/Kg)	-	ND	0,149	0,434	-
Zn (mg/Kg)	-	ND	0,055	0,089	-
Mg (mg/Kg)	-	1,13	2,44	7,43	-
Mn (mg/Kg)	-	0,0314	0,1004	0,183	-

Tabla 5.3. Caracterización de las aguas residuales de almazara recogidas del lavado de aceite.

Parámetros	C1	C2	C3	C4	C5
pH	4,92	5,38	5,61	4,37	4,49
EC (mS/cm)	5,27	0,642	1,553	3,47	2,87
Turbidez (FTU)	15488	2624	2978	3074	786
Sólidos totales (%)	2,15	0,724	0,287	0,775	1,02
Sólidos suspendidos (%)	0,830	0,171	-	0,699	0,624
Materia Orgánica (%)	1,78	0,633	3,851	0,571	0,822
Cenizas (%)	0,372	0,0904	0,08	0,204	0,200
DQO (mg O ₂ /L)	36720	12240	10200	16586	44348
CFTs (mg/L)	460	136	256	288	206
Materia grasa (%)	0,0855	0,400	-	0,0036	-
O ₂ disuelto (mg/L)	0,88	2,83	0,26	0,79	1,01
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	5580	352,5	1000	2030	1280
TC (mg/L)	9788	2954	2784	4252	7313
TOC (mg/L)	9527	2759	2668	4431	7173
IC (mg/L)	262	195	116	179	140
NT (mg/L)	181,8	48,6	35,2	72,8	5,96
Fe (mg/L)	56,8	23,8	26,6	28,1	46,1
Cl (mg/L)	1118	56,7	2150	1132	841
SO ₄ (mg/L)	3662	1558	20,8	29	461
Na (mg/L)	1320	135	3170	2,73	1,19
NH ₄ (mg/L)	39,5	40,9	30,8	2,016	1,93
K (mg/L)	391	29,0	47,0	195	169
Ca (mg/L)	229	5,46	17,8	8,00	108
Cu (mg/Kg)	-	ND	0,0581	ND	-
Zn (mg/Kg)	-	ND	ND	0,055	-
Mg (mg/Kg)	-	12,2	4,37	11,1	-
Mn (mg/Kg)	-	0,126	0,119	0,198	-

Tabla 5.4a. Caracterización de las aguas residuales correspondientes a las mezclas, M1-M7, utilizadas.

Parámetros	M1	M2	M3	M4	M5*	M6	M7
Aguas mezcladas	A2 y A8	A2 y A8	A2 y A7	A2 y A7	A2 y A9	A2 y A7	B2 y C2
pH	8,51	8,51	9,18	9,36	9,59	8,78	5,98
EC (mS/cm)	40,0	37,8	40,6	39,2	38,9	12,78	0,693
Turbidez (FTU)	609	388	101	105	180	108	846
Sólidos totales (%)	3,36	2,82	0,27	2,94	2,96	0,83	0,41
Sólidos suspendidos (%)	3,35	-	-	-	-	0,840	0,104
Materia orgánica (%)	0,44	0,123	0,210	0,35	0,0295	0,081	0,34
Cenizas (%)	2,92	0,107	0,0643	2,59	2,93	0,753	0,07
DQO (mg O ₂ /L)	6918	6005	6350	6670	6599	1937	7060
CFTs (mg/L)	45,7	38,3	30,8	45,75	20,9	39,3	86,5
DBO ₅ (mg/L)	-	-	719	720	283		685
TC (mg/L)	3897	3926	4710	4475	4716	1358	994
TOC (mg/L)	2959	3289	3736	3668	3929	1085	918
IC (mg/L)	938	638	974	807	787	272	76,4
NT (mg/L)	100	126	99,1	87,0	99,5	31,15	17,75
Fe (mg/L)	20,4	17,4	12,7	19,6	19,4	1,18	9,04
Cl (mg/L)	11977	12052	10874	11307	6805	3178	293
SO ₄ (mg/L)	883	390	260	286	286	113	805
Na (mg/L)	1920	1034	10500	300	754	505	3,25
NH ₄ (mg/L)	73,8	68,1	77,3	70	66	22,9	-

*Para el ajuste de la carga orgánica inicial de la mezcla se han adicionado pequeñas cantidades de agua de grifo.

Tabla 5.4b. Caracterización de las aguas residuales correspondientes a las mezclas, M8-M15, utilizadas.

Parámetros	M8*	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15
Aguas mezcladas	B2 y C2	B2, C2 y C1	B2, C2 y C1	B1 y C1	B3 y C1	B1, B3 y C1	B1 y C3	B4 y C4
pH	7,11	4,92	6,39	6,73	5,18	6,2	7,07	5,3
EC (mS/cm)	0,303	5,27	2,76	0,703	0,951	1,833	0,937	-
Turbidez (FTU)	746	807	3051	2057	1322	1916	62,8	1300
Sólidos totales (%)	0,263	0,12	0,27	0,32	0,46	0,25	0,08	-
Sólidos suspendidos (%)	0,109	-	0,083	0,174	-	0,214	0,221	-
Materia orgánica (%)	0,175	0,0425	0,210	0,2	0,31	0,106	0,029	-
Cenizas (%)	0,088	0,0744	0,064	0,12	0,15	0,148	0,048	-
DQO (mg O ₂ /L)	7628	1965	8781	6621	7983	6918	7095	7572
CFTs (mg/L)	50,03	460	75	119	96	191	25	114
DBO ₅ (mg/L)	20	-	160	566	73		73	-
TC (mg/L)	1190	567	1337	1889	1449	1127	515	1521
TOC (mg/L)	1063	458	1277	1753	1274	886	964	1452
IC (mg/L)	127	110	60	136	176	242	250	69,1
NT (mg/L)	35	25,9	32	39,7	63,8	30,4	32,5	62,0
Fe (mg/L)	3,91	9,02	1063	29,8	17,8	38,5	3,57	-
Cl (mg/L)	31,1	274	11,1	503	203	778	496	-
SO ₄ (mg/L)	1262	47,3	815	29	556	3163	286	-
Na (mg/L)	0,092	1,7	0,023	290	0,14	1,12	0,092	-
NH ₄ (mg/L)	-	0,12	0,09	-	0,077	0,057	0,017	-

*Para el ajuste de la carga orgánica inicial de la mezcla se han adicionado pequeñas cantidades de agua de grifo.

Tabla 5.4c. Caracterización de las aguas residuales correspondientes a las mezclas, M16-M20, utilizadas.

Parámetros	Mezclas (M)				
	M16	M17	M18	M19	M20*
Aguas mezcladas	B4 y C4	B4 y C4	B4 y C4	B4 y C4	C1
pH	5,4	7,8	4,4	5,3	5,0
EC (mS/cm)	-	-	3,47	-	-
Turbidez (FTU)	2090	205,4	2363	1300	4480
DQO (mg O ₂ /L)	6621	1388	18661	7572	16497
CFTs (mg/L)	119	13,9	288	114	136
TC (mg/L)	1055	383	4366	1522	5853
TOC (mg/L)	1018	215	4057	1453	4747
IC (mg/L)	37,5	168	308	69,1	1106
NT (mg/L)	27,1	23,1	71,2	62,0	459

*Para el ajuste de la carga orgánica inicial de la mezcla se ha adicionado pequeñas cantidades de agua de grifo.

5.2. EXPERIMENTOS DE CONTROL

Durante el desarrollo de la parte experimental de esta Tesis Doctoral, se han llevado a cabo diferentes experimentos de control con el objetivo de realizar comparaciones y establecer el efecto de cada sistema de tratamiento utilizado. Los experimentos de referencias han sido los siguientes:

1. Tratamiento de las ARAs por fotólisis (aplicación de luz UV sola). Estudio de la influencia de la carga orgánica inicial de las aguas residuales. Además, de estudiar el efecto del pH de operación ($\text{pH}_{\text{operación}} = 3$ o 8).
2. Degradación de las ARAs utilizando el sistema UV/aire o H_2O_2 /aire.
3. Oxidación directa de las ARAs utilizando peróxido de hidrógeno sin catalizador.
4. Degradación de las ARAs utilizando el sistema H_2O_2 /aire.
5. Tratamiento de las ARAs utilizando el sistema UV/ H_2O_2 .
 - i) Estudio del efecto de la concentración inicial del oxidante en el tratamiento de ARAs manteniendo la concentración estequiometría de la reacción (oxidante vs. DQO).
 - ii) Efecto del porcentaje de la estequiometría de la reacción (oxidante vs. DQO) en la degradación de las ARAs.

En las Tablas 5.5 a 5.34 se recogen todos los resultados experimentales obtenidos. No se tuvieron en cuenta los experimentos control tipo UV/catalizador y/o catalizador sólo, debido a que dichas combinaciones producen un efecto despreciable en comparación con el efecto de la luz UV (sola) emitida por las distintas lámparas ultravioletas usadas en esta investigación. También, se ha llevado a cabo el análisis de toxicidad aguda en *D. magna* para las aguas finales obtenidas tras el tratamiento a ciertas condiciones experimentales.

Por otra parte, indicar que la estequiometría de la reacción (Esteq) oxidante vs. DQO implica el uso de una cantidad de peróxido de hidrógeno que permita la generación de la misma cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación completa de la materia orgánica presente en las aguas residuales y representadas en forma de DQO.

Finalmente, a partir de ahora se utilizará la abreviatura [Cat] en representación de la concentración del catalizador usado y referido siempre al volumen total de la mezcla reaccionante en el fotorreactor.

TABLA 5.5.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS POR FOTÓLISIS.

DQO = 1121 mg O₂/L (4B) %H₂O₂ = -* [H₂O₂]_{total} = -** [Cat] = - [Fe] = -
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 1000 rpm V_{útil reactor} = 600 mL

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	215	383	168	33,1	1121	13,9	205	2,33
1	110	115	5,14	95,3	1278	5,8	43,3	1,45
5	98,2	102	3,86	13,3	404	3,9	39,1	1,44
10	215	383	1,68	33,1	469	5,5	50,5	1,45
20	-	-	-	-	333	4,0	67,0	1,43
30	-	-	-	-	332	4,1	44,1	1,47
60	97,2	100	3,79	12,7	331	-	-	1,42
120	-	-	-	-	328	5,3	72,7	1,43
180	93,5	97,9	4,39	14,3	338	5,0	-	1,45

*Concentración de la disolución de peróxido de hidrógeno (p/v) adicionada al fotorreactor.

**Concentración total de peróxido hidrógeno (g/L) en la mezcla reaccionante dentro del fotorreactor.

TABLA 5.6.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS POR FOTÓLISIS.

DQO = 1388 mg O₂/L (M17) %H₂O₂ = - [H₂O₂]_{total} = - [Cat] = - [Fe] = -
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 1000 rpm V_{útil reactor} = 600 mL

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	215	383	168	23,1	1388	13,9	205	2,33
1	-	-	-	-	-	4,9	31,1	9,74
5	-	-	-	-	354,5	4,6	32,8	9,88
10	-	-	-	-	218,5	-	30,4	9,83
20	-	-	-	-	469,1	4,6	35,7	0,74
30	-	-	-	-	225,6	4,7	38,3	9,92
60	-	-	-	-	361,7	3,6	24,7	9,81
120	89,7	93,8	4,07	17,1	275,7	-	41,9	9,96
180	79,02	82,4	3,37	16,5	268,6	4,3	21,5	9,72

TABLA 5.7.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS POR FOTÓLISIS.

DQO = 1937 mg O ₂ /L (M6)	%H ₂ O ₂ = -	[H ₂ O ₂] _{total} = -	[Cat] = -	[Fe] = -
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)
0	1085	1358	272	31,2	1937	7,9	108
3	738	801,2	62,6	21,61	-	-	-
10	723	800,5	77,3	16,89	-	-	-
20	733	793,9	60,1	19,75	-	-	-
30	711	790,2	78,3	18,07	-	-	-
60	773	830,7	57,1	20,53	-	-	-
180	686	758,3	72,2	14,35	1553	3,458	32,7

TABLA 5.8.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS POR FOTÓLISIS.

DQO = 6599 mg O ₂ /L (M5)	%H ₂ O ₂ = -	[H ₂ O ₂] _{total} = -	[Cat] = -	[Fe] = -
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)
0	3929	4716	787	99,5	6599	20,9	180
2	2556	2649	93,9	61,4	-	-	-
12	2582	2678	95,4	59,0	-	-	-
20	2571	2674	103,3	59,5	-	-	-
30	2691	2789	97,8	61,7	-	-	-
60	2580	2643	63,0	59,4	-	-	-
120	2539	2631	91,5	58,9	-	-	-
180	2547	2643	95,2	57,9	5144	9,6	56,7

TABLA 5.9a.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS POR FOTÓLISIS.

DQO = 16586 mg O₂/L (4C) %H₂O₂ = - [H₂O₂]_{total} = - [Cat] = - [Fe] = -
UV: Estándar pH = 2,9 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	4252	4431	179	72,8	16586	288	3074	3,47
1	3083	3099	15,3	40,7	13698	184	1902	1,94
5	3121	3137	16,3	41,1	13800	183	-	1,92
10	3163	3177	14,3	38,9	14731	202	1825	1,91
20	3221	3236	15,3	41,8	13698	175	1709	1,94
30	3051	3067	16,3	38,1	13400	190	1680	1,93
60	2645	2678	32,9	37,8	13022	184	1714	1,92
120	3025	3041	16,0	38,8	13380	180	1900	1,93
180	2972	2988	16,3	37,5	13560	187	1870	1,86

TABLA 5.9b.
ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna*.

t (min)	pH	DQO (mg/L)	0 (h)		24 (h)		48(h)		72(h)	
			Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
180	7,79	13560	5	0	0	5	0	5	0	5
180	7,79	13560	5	0	0	5	0	5	0	5
180	7,79	13560	5	0	0	5	0	5	0	5

TABLA 5.10.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS POR FOTÓLISIS.

ARA: 18661 mg O₂/L (M18) %H₂O₂ = - [H₂O₂]_{total} = - [Cat] = - [Fe] = -
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 1000 rpm V_{útil reactor} = 600 ml

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	4057	4366	308	71,2	18661	288	2363	3,47
1	2907	2925	18	43	12306	207	2069	20
5	3018	3036	18	46	-	202	2076	20
10	2911	2930	20	46	12038	206	1861	20
20	3025	3043	18	48	13828	231	1998	20
30	2978	2997	19	46	12933	196	2024	20,2
60	3120	3139	20	53	14275	227	2144	20,7
120	3114	3132	19	46	16513	237	2023	21,8
180	3102	3123	21	57	12396	-	2000	21,9

TABLA 5.11.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS POR FOTÓLISIS.

DQO = 18661 mg O₂/L (M18) %H₂O₂ = - [H₂O₂]_{total} = - [Cat] = - [Fe] = -
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 1000 rpm V_{útil reactor} = 600 mL

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	4057	4366	308	71,2	18661	288	2363	3,47
1	3083	3099	15,3	40,7	13943	184	1902	1,94
5	3121	3137	16,3	41,1	16127	183	-	1,92
10	3163	3177	14,3	38,9	14731	202	1825	1,91
20	3221	3236	15,3	41,8	12128	175	1709	1,94
30	3051	3067	16,3	38,1	12665	190	1680	1,93
60	2645	2678	32,9	37,8	11949	184	1714	1,92
120	3025	3041	16	38,8	13381	213	1900	1,93
180	2972	2988	16,3	37,5	13560	211	1870	1,86

TABLA 5.12.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS POR FOTÓLISIS.

DQO = 1388 mg O₂/L (M17) %H₂O₂ = - [H₂O₂]_{total} = - [Cat] = - [Fe] = -
UV: Estándar pH = 7,9 T = 20 °C Agitación = 1000 rpm V_{útil reactor} = 600 mL

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	215	383	168	23,1	1388	13,9	205	2,33
1	-	-	-	-	340	5,3	42,8	-
5	-	-	-	-	326	-	-	-
10	-	-	-	-	319	5,3	46,2	-
20	-	-	-	-	276	5,4	46,5	-
30	-	-	-	-	-	5,1	44,5	-
60	115	123	8,47	16,3	326	7	73	-
120	124	131	7,21	17,6	369	6,1	71,3	-
180	-	84,9	58,45	-	376	5,5	64	-

TABLA 5.13.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS POR FOTÓLISIS.

DQO = 18661 mg O₂/L (4C) %H₂O₂ = - [H₂O₂]_{total} = - [Cat] = - [Fe] = -
UV: Estándar pH = 7,9 T = 20 °C Agitación = 1000 rpm V_{útil reactor} = 600 mL

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	4057	4366	308	71,2	18661	288	2363	3,47
1	3224	3282	58	41,4	14275	190	1262	2,02
5	3299	3352	52,9	42,6	23941	171	1156	2
10	3322	3373	51,3	41,5	12843	154	924	2,03
20	3374	3433	58,6	42,7	12575	169	1443	2,05
30	3357	3418	60,8	42,8	20719	152	1303	2,05
60	3224	3279	55,4	41,1	17855	189	1344	2,06
120	3159	3219	60,1	37,4	13559	152	1342	2,1
180	3102	3177	75	41,6	16692	144	1438	2,16

TABLA 5.14.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS POR AIREACIÓN.

DQO = 16586 mg O₂/L (4C) %H₂O₂ = - [H₂O₂]_{total} = - [Cat] = - [Fe] = -
 UV: - pH = 4,3 T = 20 °C Agitación = 700 rpm V_{útil reactor} = 300 mL
 Aireación = 9 L/min

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	4252	4431	179	72,8	16586	288	3074	3,47	4,3
1	3717	3776	59,2	26,1	13481	125	1221	3,67	4,3
10	3805	3865	60,4	27,7	14368	145	1150	3,72	4,3
20	3731	3790	58,2	25,1	16231	142	1212	3,69	4,3
30	3714	3776	61,9	26,6	14102	143	1224	3,67	4,31
60	1745	1794	48,5	12,1	14279	121	1099	3,72	4,3
90	3751	3819	68,0	26,8	15166	137	1083	3,72	4,3
120	3806	3876	69,5	30,6	15876	142	1161	3,71	4,31
180	4005	4130	124,6	33,6	14457	149	1469	3,76	4,32

TABLA 5.15a.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 UV/AIREACIÓN.

DQO = 16586 mg O ₂ /L (4C)	%H ₂ O ₂ = -	[H ₂ O ₂] _{total} = -	[Cat] = -	[Fe] = -
UV: Estándar	pH = 2,9	T = 20 °C	Agitación = 700 rpm	V _{útil reactor} = 300 mL
Aireación = 9 L/min				

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	4252	4431	179	72,8	16586	288	3074	3,47	2,9
1	3674	3808	134	707	13304	124	821	4,6	2,9
10	3702	3878	176	654	13215	126	703	4,61	2,9
20	3707	3884	177	636	15166	127	786,5	4,62	2,9
30	3708	3879	171	590	12594	129	713	4,63	2,9
60	3649	3822	173	664	12151	112	666	4,65	2,9
90	3634	3809	174	653	12151	107	568	4,64	2,9
120	3652	3829	177	667	12949	110	576	4,57	2,9
180	3704	3882	177	673	11885	119	565	4,63	2,9

TABLA 5.15b.
 ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna*.

t (min)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48(h)		72(h)	
			Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
180	8,21	11885	5	0	0	5	0	5	0	5
180	8,21	11885	5	0	0	5	0	5	0	5

TABLA 5.16a.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO H₂O₂.

DQO = 165864 mg O₂/L (4C) %H₂O₂ = 10 [H₂O₂]_{total} = 30 g/L [Cat] = - [Fe] = -
UV: - pH = 2,9 T = 20 °C Agitación = 700 rpm V_{útil reactor} = 400 mL

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	Hierro (mg/L)
0	4252	4431	179	72,8	16586	288	3074	3,47	28,1
1	2175	2374	199	429	9011	76,0	820	3,22	8,0
10	2239	2443	204	442	8302	76,0	867	3,39	5,6
20	2192	2393	201	411	9047	92,3	1501	3,34	8,8
30	2252	2450	198	432	12027	93,8	1556	3,32	7,5
60	2181	2383	202	394	8976	62,1	428	3,32	3,8
90	2110	2308	198	371	8692	65,5	604	3,34	6,6
120	2242	2442	200	355	10076	63,8	667	3,3	4,3
180	2254	2438	184	474	8799	85,4	814	3,32	8,8

TABLA 5.16b.
ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna*.

T (min)	pH	DQO (mg/L)	0 (h)		24 (h)		48(h)		72(h)	
			Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
180	8,27	8799	5	0	0	5	0	5	0	5
180	8,27	8799	5	0	0	5	0	5	0	5
180	8,27	8799	5	0	0	5	0	5	0	5

TABLA 5.17.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 H_2O_2 /AIREACIÓN.

DQO = 165864 mg O_2 /L (4C)	% H_2O_2 7,5%	=	[H_2O_2] _{total} = 35,5 g/L	[Cat] = -	[Fe] = -
UV: -	pH = 2,9	T = 20 °C	Agitación rpm	= 700	$V_{\text{útil reactor}} = 400$ mL
Aireación = 9 L/min					

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	4252	4431	179	72,8	16586	288	3074	3,47
1	-	-	-	-	7273	54,9	374	2,62
10	-	-	-	-	7983	54,4	350	2,54
20	-	-	-	-	7273	59,3	363	2,64
30	-	-	-	-	7628	61,3	852	2,71
60	2120	2219	100	437	7805	55,4	280	2,73
90	2088	2176	87	435	8071	58,1	316	2,67
120	2199	2389	190	498	8870	53,1	397	2,68
180	2040	2143	2040	442	7628	52,9	268	2,7

TABLA 5.18.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 1937,1 mg O₂/L (M6) H₂O₂ = 2,5% p/v [H₂O₂]_{total} = 4,1 g/L [Cat] = - [Fe] = -
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100%

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	1085,9	1358,2	272,3	31,2	1937,1	39,3	108,25	12,78
3	552,3	643,57	91,2	17,1	-	-	-	-
10	545,5	647,30	101,8	21,1	-	-	-	-
20	588,6	676,85	88,3	16,5	-	-	-	-
30	573,9	657,24	83,4	16,6	-	-	-	-
120	575,2	660,31	85,1	15,9	-	-	-	-
180	553	634,05	80,7	15,8	1001	5,579	7,18	9,86

TABLA 5.19.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 1937 mg O₂/L (M6) H₂O₂ = 5% p/v [H₂O₂]_{total} = 4,1 g/L [Cat] = - [Fe] = -
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100%

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	1086	1358	272	31,2	1937	39,3	108	12,8
4	629	718	89,7	14,3	-	-	-	-
11	669	758	89,4	16,1	-	-	-	-
20	673	763	89,5	19,8	-	-	-	-
30	609	700	90,9	16,7	-	-	-	-
60	664	756	91,7	23,8	-	-	-	-
120	529	648	119	15,9	1128	7,59	7,14	11,2

TABLA 5.20.DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 1937 mg O₂/L (M6) H₂O₂ = 7,5% p/v [H₂O₂]_{total} = 4,1 g/L [Cat] = - [Fe] = -
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100%

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	1086	1358	272	31,2	1937	39,3	108	12,78
1	675	762	87,0	18,9	-	-	-	-
5	667	752	84,5	18,5	-	-	-	-
10	689	793	103	18,4	-	-	-	-
20	626	739	113	15,2	-	-	-	-
30	633	758	125	16,1	-	-	-	-
60	625	739	115	15,9	-	-	-	-
120	553	634	80,7	15,8	-	-	-	-
180	604	711	107	16	1582	9,57	10,4	12,1

TABLA 5.21.DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 1937 mg O₂/L (M6) H₂O₂ = 10% p/v [H₂O₂]_{total} = 4,1 g/L [Cat] = - [Fe] = -
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100%

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	1086	1358	272	31,2	1937	39,3	108	12,78
2	690	779	89,5	18,3	-	-	-	-
10	685	802	116	16,1	-	-	-	-
20	725	814	88,9	15,2	-	-	-	-
30	664	782	117	22,1	-	-	-	-
60	661	759	97,8	17,1	-	-	-	-
120	656	776	120	18,6	-	-	-	-
180	654	779	125	17,1	1420	11,8	191(-)	12,54

TABLA 5.22.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 1937 mg O₂/L (M6) H₂O₂ = 15% p/v [H₂O₂]_{total} = 4,1 g/L [Cat] = - [Fe] = -
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100%

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	1086	1358	272	31,2	1937	39,3	108	12,8
2	677	792	115	15,1	-	-	-	-
10	708	824	116	12,8	-	-	-	-
20	706	787	81,0	13,1	-	-	-	-
30	649	765	115	15,1	-	-	-	-
60	644	763	119	14,1	-	-	-	-
120	677	761	83,9	17,1	-	-	-	-
180	720	805	85,1	15,8	1802	11,9	152(-)	13,3

TABLA 5.23.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 1937 mg O₂/L (M6) H₂O₂ = 20% p/v [H₂O₂]_{total} = 4,1 g/L [Cat] = - [Fe] = -
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100%

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	1085	1358	272	31,2	1937	39,3	108	12,8
5	699	824	125	19,7	-	-	-	-
10	673	759	85,9	18,0	-	-	-	-
20	662	783	121	14,9	-	-	-	-
30	671	799	128	20,0	-	-	-	-
60	629	759	129	14,2	-	-	-	-
120	673	764	91,4	13,5	-	-	-	-
180	609	630	20,4	15,8	1823	12,9	340(-)	12,8

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 1937 mg O ₂ /L (M6)	H ₂ O ₂ = 30% p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 4,1 g/L	[Cat] = -	[Fe] = -
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 600 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100%				

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)
0	1085	1358	272	31,2	1937	39,3	108	12,8
2	748	834	86,0	16,8	-	-		-
10	715	817	101	16,2	-	-	-	-
20	715	833	118	16,8	-	-	-	-
30	684	811	127	16,2	-	-	-	-
60	726	824	98,1	18,9	-	-	-	-
120	688	816	127	18,6	1901	13,2	494(-)	13,62

TABLA 5.25.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 7572 mg O ₂ /L (M15)	%H ₂ O ₂ = 10 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 6,2 g/L	[Cat] = -	[Fe] = -
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 600 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 45%				

t (min)	H ₂ O ₂ (g/L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	6,2	1453	1522	69,1	62,0	7572	114	1300	-	3,0
1	2,30	1237	1248	11,2	16,1	3804	37,7	150	4,06	2,9
5	2,10	1232	1245	13,0	14,6	3410	34,2	129	4,03	3,0
10	2,00	1197	1211	13,2	12,7	3446	30,0	76	4,17	2,9
20	2,00	1199	1213	14,2	14,5	3517	32,9	74	4,02	3,0
30	2,00	1224	1237	13,6	15,1	3732	33,1	106	4,01	3,0
60	2,00	1231	1244	13,0	15,4	3482	34,0	113	4,08	3,0
120	2,00	1265	1276	10,6	15,4	3428	34,4	100	4,12	3,0
180	1,90	1215	1226	11,6	14,4	4538	30,4	98	4,11	3,0

TABLA 5.26.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 7572 mg O ₂ /L (M15)	%H ₂ O ₂ = 10 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 10,3 g/L	[Cat] = -	[Fe] = -
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 600 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 75%				

t (min)	H ₂ O ₂ (g/L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	10,3	1453	1522	69,1	62,0	7572	114	1300	-	2,9
1	2,40	1091	1101	10,0	14,2	3419	32,0	118	3,99	2,9
5	2,00	1183	1197	14,7	14,6	4529	31,5	122	4,08	2,8
10	2,00	1172	1186	14,2	14,7	4171	30,8	93,2	4,16	2,8
20	1,90	-	-	-	-	3777	32,2	74	4,2	3,1
30	2,00	1187	1197	10,2	15,3	3813	32,6	118,2	4,36	2,7
60	1,90	1175	1189	14,4	13,3	3455	31,0	105,1	4,17	2,9
120	1,90	1169	1180	11,5	14,9	3383	31,9	73,5	4,22	2,9
180	1,90	1191	1206	14,6	15,2	3097	30,6	91,7	4,17	2,9

TABLA 5.27.DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 7572 mg O₂/L (M15) %H₂O₂ = 10 p/v [H₂O₂]_{total} = 14,8 g/L [Cat] = - [Fe] = -
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100%

t (min)	H ₂ O ₂ (g/L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	6,60	1453	1522	69,1	62,0	7572	114	1300	-	2,9
1	2,40	1098	1110	12,2	13,2	3491	38,4	84,0	3,89	2,9
5	2,20	1159	1172	13,3	13,5	3849	35,7	35,25	3,91	2,9
10	2,10	1212	1227	14,5	14,6	3956	35,6	81,6	4,02	2,9
20	2,00	1217	1232	15,1	14,6	3356	38,1	35,8	3,94	2,8
30	2,00	1232	1245	13,2	16,2	3446	37,9	46,9	4,02	2,8
60	1,90	1206	1220	14,5	14,9	2300	32,8	16,35	3,93	2,8
120	1,90	1194	1206	11,6	14,9	4529	30,2	11,52	3,97	3,0
180	1,90	1210	1221	11,0	16,2	3777	30,1	19,8	4,02	2,8

TABLA 5.28.DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 7572 mg O₂/L (M15) %H₂O₂ = 10 p/v [H₂O₂]_{total} = 21,5 g/L [Cat] = - [Fe] = -
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 155%

t (min)	H ₂ O ₂ (mg/L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	21,5	1453	1522	69,1	62,0	7572	114	1300	-	2,9
1	2,10	1059	1093	34,2	12,1	6355	29,4	84,0	3,9	2,9
5	2,00	1104	1132	27,9	15,0	4028	30,1	35,25	3,9	2,9
10	2,00	1102	1136	34,7	14,4	3777	29,9	81,6	4,0	2,9
20	1,80	1183	1212	28,2	15,2	1799	31,6	35,8	3,9	2,8
30	1,80	1124	1154	30,6	13,8	2050	30,0	46,9	4,0	2,8
60	1,90	1129	1156	26,6	13,7	2032	27,7	16,35	3,9	2,8
120	1,90	1135	1167	31,8	14,4	4028	26,9	11,52	4,0	3,0
180	1,90	1130	1160	30,0	14,4	3562	26,7	19,8	4,0	2,8

TABLA 5.29.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 7572 mg O ₂ /L (M15)	%H ₂ O ₂ = 10 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 23,4 g/L	[Cat] = -	[Fe] = -
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 600 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 170%				

t (min)	H ₂ O ₂ (g/L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	23,4	1453	1522	69,1	62,0	7572	114	1300		3,0
1	2,40	1048	1084	36,4	13,6	3303	23,5	31,5	3,5	3,0
5	2,20	1077	1115	37,9	13,7	3732	26,8	19,9	3,7	2,9
10	2,00	1057	1096	38,6	13,8	3714	24,7	148,2	3,6	3,0
20	1,90	1067	1106	39,0	14,9	3678	24,1	34,6	3,7	2,9
30	1,90	1106	1145	39,5	14,2	3947	26,0	48,5	3,7	3,0
60	1,90	1072	1106	33,3	13,8	3643	23,8	19,5	3,7	3,0
120	1,90	1098	1128	30,6	14,5	3553	22,3	18,3	3,7	2,8
180	1,90	1008	1040	31,9	14,5	3374	19,6	21,1	3,7	2,7

TABLA 5.30.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 7572 mg O ₂ /L (M15)	%H ₂ O ₂ = 10 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 33,5 g/L	[Cat] = -	[Fe] = -
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 600 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 240%				

t (min)	H ₂ O ₂ (g/L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	33,5	1453	1522	69,1	62,0	7572	114	1300	-	3,0
1	2,20	1084	1104	20,2	15,1	3786	20,4	47,9	3,2	3,1
5	2,20	1044	1066	22,0	13,9	3106	20,7	132	3,3	3,1
10	2,10	1059	1082	22,3	14,9	3124	23,0	53,6	3,3	3,1
20	2,00	1046	1067	21,0	13,8	3607	22,1	32,8	3,3	3,0
30	2,00	1090	1114	24,3	14,8	-	20,2	20,4	3,3	3,1
60	2,00	1065	1085	19,3	14,5	3070	19,6	124,0	3,3	3,0
120	1,90	1040	1063	22,6	17,6	2927	19,6	76,9	3,4	2,9
180	2,00	1019	1036	17,4	15,1	2819	21,7	17,4	3,4	2,8

TABLA 5.31.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 7572 mg O₂/L (M15) %H₂O₂ = 10 p/v [H₂O₂]_{total} = 40,5 g/L [Cat] = - [Fe] = -
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 ml
 Esteq = 295%

t (min)	H ₂ O ₂ (g/L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	40,5	1453	1522	69,1	62,0	7572	113,5	1300	-	2,7
1	2,19	780	824	44,0	9,2	3267	21,1	247	3,1	2,8
5	2,04	842	886	44,2	10,1	2980	20,2	34,6	3,2	2,7
10	1,93	829	876	46,4	10,3	2963	22,0	28,2	3,2	2,8
20	1,93	814	857	42,8	10,6	2963	24,7	26,2	3,2	2,7
30	1,93	845	888	42,6	10,9	2819	19,7	14,3	3,2	2,8
60	1,78	779	817	37,8	10,5	2855	19,9	64,5	3,2	2,8
120	1,84	842	884	42,7	11,9	2819	19,6	8,4	3,2	2,8
180	1,88	885	924	39,4	15,1	2730	19,3	16,7	3,2	2,8

TABLA 5.32.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 7572 mg O₂/L (M15) %H₂O₂ = 10 p/v [H₂O₂]_{total} = 57,4 g/L [Cat] = - [Fe] = -
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 410%

t (min)	H ₂ O ₂ (g/L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	57,4	1453	1522	69,1	62,0	7572	114	1300	-	3,0
1	2,07	849	876	26,6	12,8	2479	16,4	18,3	3,1	2,8
5	2,05	888	914	25,4	13,1	2658	18,7	22,5	3,2	2,7
10	2,01	912	936	24,8	12,3	2551	18,3	14,7	3,2	2,8
20	1,96	840	865	24,9	10,4	2139	16,3	15,5	3,2	2,7
30	1,92	865	889	24,4	12,05	2103	18,7	-	3,2	2,8
60	1,88	889	913	23,9	13,7	2551	18,2	35,6	3,2	2,8
120	1,89	848	870	21,9	12,4	3088	79,2	8,3	3,2	2,8
180	1,89	872	892	20,0	13,6	2784	14,3	7,34	3,2	2,8

TABLA 5.33a.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA H₂O₂/UV.

DQO = 16586 mg O ₂ /L (C4)	%H ₂ O ₂ = 10 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 32,2 g/L	[Cat] = -	[Fe] = -
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 600 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100%				

t (min)	H ₂ O ₂ (g/L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	35,2	4252	4431	179	72,8	16586	288	3074	3,5	3,1
1	5,10	3013	3092	79,0	23,6	8728	69,5	432	3,2	3,1
10	5,36	2929	3009	79,4	23,4	8160	67,3	585	3,1	3,0
20	4,84	2980	3063	82,1	25,0	8337	72,2	509	3,1	3,0
30	5,06	2971	3044	73,2	25,3	8550	74,0	740	3,1	3,0
60	5,13	2925	3001	76,5	22,8	8728	63,3	336	3,1	3,0
90	4,97	2943	3014	70,3	23,2	8799	59,6	341	3,1	3,0
120	4,87	2963	3039	75,8	23,3	8728	63,1	477	3,1	3,0
180	5,13	2970	3041	71,5	25,5	9011	68,0	596	3,1	3,1

TABLA 5.33b.

ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna*.

t (min)	pH	DQO (mg/L)	0 (h)		24 (h)		48(h)		72(h)	
			Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
0	7,95	16586	5	0	0	5	0	5	0	5
180	7,85	9011	5	0	0	5	0	5	0	5
180	7,85	9011	6	0	0	6	0	6	0	6
180	7,85	9011	6	0	0	6	0	6	0	6

TABLA 5.34.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{AIREACIÓN}$.

DQO = 7572 mg O_2/L (M15)	% H_2O_2 = 7,5 p/v	[H_2O_2] _{total} = 32,2 g/L	[Cat] = -	[Fe] = -
UV: Estándar Esteq = 100%	pH = 3,0 Aire = 9 L/min	T = 20 °C	Agitación = 600 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2/L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	4252	4431	179	72,8	16586	288	3074	3,47	2,9
1	2185	2367	181	413	9402	53,9	186	3,1	2,9
10	2154	2340	185	427	7983	47,9	228	2,88	2,9
20	2105	2203	98	417	7894	52,6	365	2,82	2,9
30	2117	2205	88	414	7805	52,1	266	2,86	2,9
60	2070	2553	175	485	-	46,2	228	2,88	2,9
90	2022	2216	194	358	7557	44,2	293	2,91	2,9
120	2159	2351	192	417	7557	46,7	358	2,89	2,9
180	2111	2308	197	442	7060	43,2	286	2,88	2,8

5.3. FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA

Con el objetivo de degradar la materia orgánica presente en las aguas residuales de almazaras, se ha estudiado la eliminación de dicha materia orgánica utilizando fotocátalisis homogénea (Foto-Fenton).

En primer lugar, se ha procedido a la elección del mejor catalizador entre diferentes sales de hierro FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$. La selección de esas sales se ha basado en la revisión bibliográfica, la disponibilidad comercial de las mismas y su bajo precio. Por otra parte, para la correcta comparativa entre los catalizadores, la eficacia de cada catalizador se ha comprobado a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno adicionado (2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20 y 30 %, p/v). En todos los experimentos realizados, las reacciones de foto-oxidación se han llevado a cabo según la estequiometría de reacción entre oxidante y DQO (materia orgánica presente en las aguas residuales). Todos los experimentos de esta serie experimental se realizaron por duplicado, usando dos diferentes lámparas de luz ultravioleta comerciales: UV-estándar y UV-Z1 que se diferencian en su perfil de emisión. Ambos perfiles se encuentran en el Anexo II de la Tesis Doctoral.

En segundo lugar, se ha optimizado las condiciones de operación del sistema, utilizando el catalizador elegido en la etapa anterior. Las condiciones de operación estudiadas han sido:

1. Efecto de la concentración inicial del peróxido de hidrógeno (estequiometría de la reacción).
2. Influencia de la concentración del catalizador.
3. Efecto de la carga orgánica inicial del agua residual.
4. Influencia de la lámpara UV comercial utilizada (estándar, Z1, Z2 y Z3).
5. Influencia de la temperatura de operación (5, 10, 15, 20, 35, 43 y 50 °C).

Por otra parte, se ha llevado a cabo el análisis de toxicidad aguda en *D. magna* para las aguas finales tratadas obtenidas en algunas condiciones experimentales. A continuación, las Tablas 5.35-5.85 recogen los resultados experimentales obtenidos.

Finalmente, se han llevado a cabo experimentos incrementando la escala del fotorreactor de 0,5-1 L a 6,5 L. En este caso, se ha estudiado el uso de una sola lámpara o dos lámparas para el mismo volumen de agua a tratar, con el objetivo de ver el efecto de la potencia (número de lámparas) en el tratamiento.

5.3.1. Elección del catalizador.

5.3.1.1. FeCl₃.

TABLA 5.35.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 6918 mg O ₂ /L (M1)	%H ₂ O ₂ = 2,5 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 8,3 g/L	[Cat] = 0,256 g/L	[Fe] = 0,088 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 500 mL
Esteq = 100%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	2959	3897	938	100	6918	45,7	609	40	3,1	8,31
4	1338	1351	13,7	39,4	-	-	-	-	3,3	-
10	1433	1449	15,6	43,1	-	-	-	-	3,2	-
20	1549	1563	13,8	43,9	-	-	-	-	-	-
30	1569	1586	16,5	41,7	-	-	-	-	-	-
60	1640	1661	20,3	44,0	-	-	-	-	4,2	-
120	1580	1593	12,5	43,9	-	-	-	-	4,2	-
180	1534	1553	18,3	42,3	4790	21,9	116	37,6	1,5	2,37

TABLA 5.36.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 6918 mg O ₂ /L (M1)	%H ₂ O ₂ = 2,5 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 8,3 g/L	[Cat] = 0,256 g/L	[Fe] = 0,088 g/L
UV: Z1	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 500 mL
Esteq = 100%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	2959	3897	938	99,5	6918	45,7	609	40,0	3,1	8,31
3	1219	1250	31,0	44,6	-	-	-	-	3,4	-
8	1349	1372	22,3	41,2	-	-	-	-	3,2	-
20	1444	1460	16,5	43,6	-	-	-	-	-	-
30	1604	1625	20,7	42,1	-	-	-	-	-	-
60	1405	1427	22,4	42,9	-	-	-	-	4,2	-
120	1399	1420	20,7	43,1	-	-	-	-	4,1	-
180	1509	1529	19,3	36,2	4790	19,0	458	16,5	1,8	2,143

TABLA 5.37.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6670 mg O_2 /L (M4)	% H_2O_2 = 5,0 p/v	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ = 11,1 g/L	[Cat] = 0,311 g/L	[Fe] = 0,11 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	$V_{\text{útil reactor}}$ = 600 mL
Esteq = 100%		$[\text{Cat}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)
0	3668	4475	807	87,0	6670	45,7	105	39,2	3,1	11,1
3	1666	1739	73,7	27,8	-	-	-	-	-	-
8	1622	1700	78,1	28,4	-	-	-	-	-	-
20	1665	1736	71,1	31,0	-	-	-	-	-	-
30	1621	1703	82,1	29,3	-	-	-	-	-	-
60	1650	1746	96,1	34,0	-	-	-	-	-	-
120	1646	1737	91,2	31,0	-	-	-	-	-	-
180	1655	1739	84,1	31,7	2874	7,056	63,05	26,5	3,0	-

TABLA 5.38.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6670 mg O_2 /L (M4)	% H_2O_2 = 5,0 p/v	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ = 11,1 g/L	[Cat] = 0,311 g/L	[Fe] = 0,11 g/L
UV: Z1	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	$V_{\text{útil reactor}}$ = 600 mL
Esteq = 100%		$[\text{Cat}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)
0	3668	4475	807	87,0	6670	45,7	105	39,2	3,1	11,1
3	1691	1762	71,7	31,3	-	-	-	-	-	-
8	1719	1794	75,1	30,8	-	-	-	-	-	-
20	1709	1788	79,1	32,1	-	-	-	-	-	-
30	1691	1775	83,9	30,9	-	-	-	-	-	-
60	1640	1731	90,9	34,1	-	-	-	-	-	-
120	1605	1702	96,9	35,0	-	-	-	-	-	-
180	1543	1648	104,5	39,5	2927	14,5	46,05	26,9	3,0	-

TABLA 5.39.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,5 g/L [Cat] = 0,333 g/L [Fe] = 0,115 g/L
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ _{residual} (g/L)	Hierro (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,45	846	0,693	3,1	12,5	120
2	185	228	43,4	2,95	-	4,49	-	1,73	2,9	-	14,5
8	201	248	47,5	2,26	-	4,55	-	1,75	3,0	-	14,4
12	194	242	48,6	1,81	-	4,41	-	1,76	3,0	-	20,5
20	181	232	51,2	1,89	-	4,01	-	1,77	3,0	-	14,5
30	186	238	52,2	2,61	-	4,09	-	1,77	2,9	-	16,8
60	198	253	55,0	2,83	-	3,66	-	1,79	2,9	-	17,1
120	190	249	58,8	2,83	-	4,95	-	1,86	2,9	-	12,9
180	196	262	65,1	5,45	944	-	44,4	1,87	2,9	ND	13,4

TABLA 5.40.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 6187 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 10 p/v [H₂O₂]_{total} = 11,7 g/L [Cat] = 0,35 g/L [Fe] = 0,12 g/L
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ _{residual} (g/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	20,0	149	40,6	3,07	11,7
4	826	848	21,9	55,0	-	-	-	-	2,89	-
10	787	813	25,5	53,2	-	-	-	-	2,78	-
20	808	824	17,0	54,4	-	-	-	-	2,86	-
30	793	809	16,3	53,6	-	-	-	-	2,63	-
60	790	807	17,1	54,9	-	-	-	-	2,73	-
123	776	792	16,0	55,1	-	-	-	-	2,32	-
180	775	794	19,0	57,2	1579	8,048	31,2	40,1	2,28	2,16

TABLA 5.41.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 6187 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 10 p/v [H₂O₂]_{total} = 11,7 g/L [Cat] = 0,35 g/L [Fe] = 0,12 g/L
UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	20,0	149	40,6	3,1	11,7
4	816	818	-	54,8	-	-	-	-	3,0	-
10	846	848	-	58,4	-	-	-	-	2,9	-
20	829	846	17,7	57,6	-	-	-	-	2,8	-
30	797	814	16,7	55,7	-	-	-	-	2,8	-
60	821	841	19,7	58,0	-	-	-	-	2,6	-
123	805	824	18,9	58,1	-	-	-	-	2,4	-
180	766	787	21,1	56,0	1597	5,57	19,1	30,4	2,3	5,57

TABLA 5.42.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 6918 mg O₂/L (M1) %H₂O₂ = 15 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,0 g/L [Cat] = 0,37 g/L [Fe] = 0,13 g/L
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	2959	3897	938	100	6918	45,7	609	40,0	3,1	12,0
2	1586	1630	44	41,5	-	-	-	-	3,2	-
10	1786	1862	75	43,7	-	-	-	-	3,2	-
20	1587	1676	89	40,2	-	-	-	-	3,1	-
30	1622	1655	33	37,8	-	-	-	-	3,2	-
60	1618	1693	75	40,7	-	-	-	-	3,0	-
123	2184	2199	14	45,8	-	-	-	-	3,1	-
180	1619	1721	102	43,7	3981	10,5	-	30,4	3,1	2,40

TABLA 5.43.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 6918 mg O₂/L (M1) %H₂O₂ = 15 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,0 g/L [Cat] = 0,37 g/L [Fe] = 0,13 g/L
UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	2959	3897	938	100	6918	45,7	609	40,0	3,1	12,0
2	1681	1727	46,2	40,1	-	-	-	-	3,1	-
10	1963	1978	15,1	42,7	-	-	-	-	3,0	-
20	1550	1597	47,1	42,8	-	-	-	-	3,0	-
30	1762	1793	30,2	43,8	-	-	-	-	3,1	-
60	2233	2244	10,9	44,1	-	-	-	-	3,0	-
123	2009	2026	17,5	42,6	-	-	-	-	3,0	-
180	2098	2110	11,3	43,6	4777	18,5	-	45,5	3,0	2,13

TABLA 5.44.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 6005 mg O₂/L (M2) %H₂O₂ = 20 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,4 g/L [Cat] = 0,75 g/L [Fe] = 0,26 g/L
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,06

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,06	12,0
2	1691	1744	53,2	45,5	-	-	-	-	3,1	-
10	1772	1818	45,3	48,5	-	-	-	-	3,22	-
20	1953	1991	38,1	51,2	-	-	-	-	3,18	-
30	1731	1768	37,0	48,1	-	-	-	-	3,2	-
120	1897	1932	34,9	49,9	-	-	-	-	3	-
180	2068	2096	28,3	56,5	5111	13,0	-	42,7	2,95	-

TABLA 5.45.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6005 mg O_2/L (M2)	% H_2O_2 = 20 p/v	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ = 12,4 g/L	[Cat] = 0,75 g/L	[Fe] = 0,26 g/L
UV: Z1	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	$V_{\text{útil reactor}}$ = 600 mL
Esteq = 100%		$[\text{Cat}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,06		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2/L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,06	12,4
2	1584	1643	59,8	40,6	-	-	-	-	3,09	-
10	1570	1612	42,2	44,3	-	-	-	-	3,09	-
20	2016	2052	36,8	51,0	-	-	-	-	3,02	-
30	1774	1818	44,5	49,7	-	-	-	-	3,18	-
120	2156	2191	35,0	55,2	-	-	-	-	2,99	-
180	1906	1939	32,2	58,8	4500	14,0	-	42,2	2,9	2,08

TABLA 5.46.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6005 mg O_2/L (M2)	% H_2O_2 = 30 p/v	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ = 12,4 g/L	[Cat] = 0,37 g/L	[Fe] = 0,13 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	$V_{\text{útil reactor}}$ = 600 mL
Esteq = 100%		$[\text{Cat}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2/L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12,4
3	1806	1833	27,0	40,6	-	-	-	-	3,1	-
10	1774	1802	27,4	39,4	-	-	-	-	3,0	-
20	1820	1847	27,0	44,1	-	-	-	-	3,1	-
30	1831	1860	28,6	43,4	-	-	-	-	3,1	-
60	1818	1843	24,3	45,8	-	-	-	-	3,1	-
120	1906	1933	26,1	51,6	-	-	-	-	3,2	-
180	1783	1800	17,5	52,7	4009	21,9	21,7	39,6	3,1	-

TABLA 5.47.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6005 mg O_2/L (M2) $\%\text{H}_2\text{O}_2 = 30 \text{ p/v}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} = 12,4 \text{ g/L}$ $[\text{Cat}] = 0,37 \text{ g/L}$ $[\text{Fe}] = 0,13 \text{ g/L}$
 UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm $V_{\text{útil reactor}} = 600 \text{ mL}$
 Esteq = 100% $[\text{Cat}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03$

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2/L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12,4
3	1638	1644	6,0	32,7	-	-	-	-	3,2	-
10	1715	1721	6,0	36,2	-	-	-	-	3,1	-
20	1848	1851	3,3	43,0	-	-	-	-	3,0	-
30	1871	1908	36,9	43,2	-	-	-	-	3,1	-
60	1838	1867	28,7	45,7	-	-	-	-	3,1	-
120	1842	1863	21,2	48,6	-	-	-	-	3,1	-
180	1829	1855	26,2	51,2	3193	25,8	21,7	39,3	3,1	20,2

TABLA 5.48a.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
FeCl₃/H₂O₂ (REACCIÓN DE FENTON).

DQO = 6621 mg O ₂ /L (M11)	%H ₂ O ₂ = 7,5 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 20,2 g/L	[Cat] = 2,27 g/L	[Fe] = 0,738 g/L
UV: -	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 700 rpm	V _{útil reactor} = 1000 mL
Esteq = 160%		[Cat]/[H ₂ O ₂] 0,112	=	

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH
0	1754	1889	136	40	6621	119,0	2056,5	0,7	2,3
1	903	935	31,4	60,6	1554	1,510	43,4	2,26	2,3
10	908	932	23,6	59,3	1320	0,985	16,4	2,34	2,1
20	959	990	30,7	63,3	866	1,02	6,9	2,39	2,0
30	928	968	40,8	61,9	869	1,41	114,9	2,48	2,0
60	897	927	29,3	59,2	937	0,965	91,6	2,41	-
90	922	957	35,0	61,1	1107	0,746	67,65	2,39	2,0
120	883	913	30,8	59,0	965	0,697	88,05	2,35	2,0
180	800	819	18,9	54,5	1000	1,074	103,7	2,35	2,1

TABLA 5.48b.
ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna*.

t (min)	pH	DQO (mg/L)	0 (h)		24 (h)		48(h)		72(h)	
			Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	7,52	6621	3	0	3	0	3	0	3	0
0	7,52	6621	3	0	3	0	3	0	3	0
0	7,52	6621	5	0	5	0	5	0	5	0
180	7,86	957	7	0	2	5	0	7	0	7
180	7,86	957	5	0	2	3	0	5	0	5

TABLA 5.49a.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 7060 mg O_2 /L (M7)	% H_2O_2 = 7,5 p/v	[H_2O_2] _{total} = 20,2 g/L	[Cat] = 2,27 g/L	[Fe] = 0,78 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 700 rpm	V _{útil reactor} = 500 mL
Esteq = 160%		[Cat]/[H_2O_2] = 0,112		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)	Hierro (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,4	846	0,69	2,4	20,0	788
2	43,6	47,4	3,77	3,88	-	35,9	-	5,55	2,3	1,99	-
5	41,9	54,8	12,8	4,31	-	31,5	-	5,91	2,4	2,08	-
10	33,6	48,5	14,9	5,22	-	21,0	-	5,58	2,4	2,00	-
20	32,6	37,2	16,9	5,84	-	7,66	-	5,42	2,4	0,73	-
30	32,1	34,5	15,8	6,04	-	2,56	-	5,65	2,4	0,34	-
60	30,0	37,2	17,3	6,19	-	2,11	-	5,65	2,5	0,07	-
120	27,9	48,2	20,3	6,75	-	2,60	-	5,32	2,5	0,06	-
180	31,7	54,1	22,5	7,37	305	2,35	54,4	5,74	2,5	0,07	91,0

TABLA 5.49b.
 ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna*.

t (min)	Concentración (%)	pH	DQO (mg/L)	0 (h)		24 (h)		48(h)		72(h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	100	7,6	7060	5	0	5	0	5	0	4	1
0	100	7,6	7060	5	0	5	0	4	1	4	1
0	100	7,6	7060	5	0	5	0	5	0	4	1
180	100	7,5	24,8	4	0	4	0	4	0	4	0
180	100	7,5	24,8	8	0	8	0	7	1	6	2
180	100	7,5	24,8	3	0	3	0	3	0	3	0
180	100	7,5	24,8	5	0	5	0	5	0	4	1
180	100	7,5	24,8	5	0	5	0	4	1	4	1
180	100	7,5	24,8	5	0	5	0	5	0	4	1

5.3.1.2. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

TABLA 5.50.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.

DQO = 6918 mg O_2 /L (M1)	% H_2O_2 = 2,5 p/v	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ = 8,31 g/L	[Cat] = 0,26 g/L	[Fe] = 0,089 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 500 mL
Esteq = 100%		[Cat]/ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)
0	2959	3897	938	100	6918	45,7	607	40	3,1	8,31
4	1222	1267	45,3	39,1	-	-	-	-	3,5	-
10	1241	1271	30,4	39,9	-	-	-	-	3,3	-
20	1333	1357	23,5	39,3	-	-	-	-	3,2	-
30	1526	1539	13,1	42,7	-	-	-	-	3,3	-
60	1319	1339	19,9	37,4	-	-	-	-	3,3	-
120	1166	1189	22,2	34,6	-	-	-	-	3,1	-
180	1497	1504	6,7	37,9	3477	16,5	49,7	32,7	3,1	2,07

TABLA 5.51.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.

DQO = 6918 mg O_2 /L (M1)	% H_2O_2 = 2,5 p/v	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ = 8,31 g/L	[Cat] = 0,26 g/L	[Fe] = 0,089 g/L
UV: Z1	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 500 mL
Esteq = 100%		[Cat]/ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)
0	2959	3897	938	100	6918	45,7	607	40,0	3,1	8,31
3	1210	1256	46,6	39,1	-	-	-	-	3,5	-
8	1248	1285	37,5	41,4	-	-	-	-	3,5	-
20	1315	1334	18,5	41,6	-	-	-	-	3,2	-
30	1411	1433	22,5	43,5	-	-	-	-	3,3	-
60	1383	1402	19,2	39,9	-	-	-	-	3,3	-
120	1236	1250	14,0	37,4	-	-	-	-	3,1	-
180	1473	1482	8,3	37,2	4700	19,0	519	34,5	3,2	2,12

TABLA 5.52.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6187 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 5,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 10,4 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,104 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CPh (mg/L)	Turb. (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	20,0	149	30,7	3,1	10,4
2	837	875	37,7	50,2	-	11,0	15	26,5	-	-
8	857	892	34,3	51,1	-	13,5	16,2	26,2	-	-
11	829	863	34,6	49,9	-	10,5	26,9	25,8	-	-
21	877	911	33,8	53,6	-	13,5	24,2	26,7	3,3	-
31	871	904	32,8	53,9	-	14,0	12,9	26,1	3,3	-
61	864	895	30,7	54,3	-	12,5	11,1	26	3,2	-
121	856	888	32,6	54,7	2679	11,5	13,5	26,1	3,2	-

TABLA 5.53.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6187 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 5,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 10,4 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,104 g/L
 UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	20,0	149	30,7	3,07	10,40
1	889	925	35,6	54,2	-	16,0	7,95	26,4	-	2,07
7	879	923	44,1	53,1	-	13,0	25,5	26,4	-	2,04
10	864	904	39,4	52,6	-	12,0	16,1	26,4	-	2,20
20	838	872	34,5	52,2	-	11,5	16,4	26,5	3,33	2,20
30	856	889	33,1	53,4	-	14,5	12,7	26,4	3,19	2,07
60	833	868	34,3	53,4	-	9,54	8,45	26,3	3,11	2,13
120	818	855	37,3	56,4	1526	9,04	99,5	26,6	2,96	2,02

TABLA 5.54.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6187 mg O ₂ /L (A7)	%H ₂ O ₂ = 10,0 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 11,7 g/L	[Cat] = 0,35 g/L	[Fe] = 0,12 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	20,0	149	30,7	3,0	11,2
1	934	954	20,6	59,5	-	-	-	-	3,0	-
5	931	955	23,4	59,2	-	-	-	-	2,9	-
10	887	915	27,9	57,6	-	-	-	-	2,9	-
20	934	947	12,8	59,2	-	-	-	-	2,9	-
30	945	960	14,5	61,1	-	-	-	-	2,8	-
60	910	931	20,9	59,7	-	-	-	-	2,8	-
120	899	918	19,0	59,3	2342	13,0	59,3	29,5	2,5	2,17

TABLA 5.55.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6187 mg O ₂ /L (A7)	%H ₂ O ₂ = 10,0 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 11,7 g/L	[Cat] = 0,35 g/L	[Fe] = 0,12 g/L
UV: Z1	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	20,0	149	40,6	3,0	11,7
1	987	1007	19,6	65,5	-	-	-	-	2,9	-
5	947	973	26,4	62,3	-	-	-	-	2,9	-
10	916	937	20,7	61,9	-	-	-	-	3,0	-
20	936	953	16,4	61,0	-	-	-	-	2,9	-
30	975	992	16,2	63,5	-	-	-	-	2,8	-
60	903	928	25,2	59,4	-	-	-	-	2,8	-
120	895	913	17,6	59,8	2093	17,5	105	30,4	2,4	2,2

TABLA 5.56.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.

DQO = 6918 mg O₂/L (M1) %H₂O₂ = 15,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,0 g/L [Cat] = 0,37 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	2959	3897	938	100	6918	45,7	607	40,0	3,1	12,0
2	2358	2467	109,1	51,9	-	-	-	-	3,0	-
10	2138	2216	78,0	49,2	-	-	-	-	3,0	-
20	2144	2236	91,8	50,1	-	-	-	-	3,1	-
30	2194	2252	58,1	52,9	-	-	-	-	3,1	-
60	1924	2007	82,4	48,7	-	-	-	-	3,0	-
123	2273	2375	102,1	57,6	-	-	-	-	3,0	-
180	2197	2254	57,0	53,5	3317	32,4	-	45,3	3,0	2,07

TABLA 5.57.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.

DQO = 6918 mg O₂/L (M1) %H₂O₂ = 15,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,0 g/L [Cat] = 0,37 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	2959	3897	938	100	6918	45,7	607	40,0	3,1	12,0
2	2434	2479	45,3	48,8	-	-	-	-	3,0	-
10	2427	2476	49,0	48,9	-	-	-	-	3,0	-
20	2289	2323	34,8	47,6	-	-	-	-	3,1	-
30	2878	2887	9,5	46,7	-	-	-	-	3,0	-
60	2818	2828	9,7	48,3	-	-	-	-	3,1	-
123	2289	2307	18,1	41,9	-	-	-	-	2,9	-
180	2573	2580	6,8	46,5	3938	28,4	-	44,4	2,8	2,01

TABLA 5.58.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6005 mg O ₂ /L (M2)	%H ₂ O ₂ = 20,0 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 12,4 g/L	[Cat] = 0,38 g/L	[Fe] = 0,13 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12,0
2	2166	2183	17,9	58,4	-	-	-	-	3,2	-
10	2308	2340	31,4	57,4	-	-	-	-	3,0	-
20	1852	1890	38,0	56,9	-	-	-	-	3,1	-
30	2104	2123	19,5	56,9	-	-	-	-	3,0	-
60	2263	2295	31,5	59,8	-	-	-	-	3,1	-
120	2134	2148	14,5	59,4	-	-	-	-	3,0	-
180	2323	2348	24,9	63,0	4931	27,9	22,4	42,6	3,0	-

TABLA 5.59.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6005 mg O ₂ /L (M2)	%H ₂ O ₂ = 20,0 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 12,4 g/L	[Cat] = 0,38 g/L	[Fe] = 0,13 g/L
UV: Z1	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12,4
2	1988	2026	38,2	61,2	-	-	-	-	3,2	-
10	2270	2291	20,5	58,6	-	-	-	-	3,0	-
20	2042	2062	20,0	55,4	-	-	-	-	3,0	-
30	2047	2065	17,6	57,9	-	-	-	-	3,1	-
60	2270	2298	28,1	60,2	-	-	-	-	2,9	-
120	2104	2124	19,6	60,3	-	-	-	-	2,9	-
180	2453	2473	20,5	67,7	5322	24,4	38,6	42,7	3,1	-

TABLA 5.60.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.

DQO = 6005 mg O₂/L (M2) %H₂O₂ = 30,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,4 g/L [Cat] = 0,38 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12,4
2	1632	1657	25,2	41,2	-	-	-	-	3,3	-
10	1656	1681	24,3	44,6	-	-	-	-	3,4	-
20	1676	1697	21,5	43,6	-	-	-	-	3,3	-
30	1757	1778	20,9	44,4	-	-	-	-	3,3	-
70	1866	1892	25,9	50,8	-	-	-	-	3,3	-
120	1960	1986	25,9	56,0	-	-	-	-	3,2	-
180	1863	1887	24,1	57,6	4754	28,9	-	39,4	2,9	-

TABLA 5.61.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.

DQO = 6005 mg O₂/L (M2) %H₂O₂ = 30,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,4 g/L [Cat] = 0,38 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12,4
1	1701	1723	22,8	40,4	-	-	-	-	3,3	-
10	1668	1692	24,2	42,0	-	-	-	-	3,3	-
20	1725	1745	19,8	43,4	-	-	-	-	3,3	-
30	1862	1887	25,7	47,2	-	-	-	-	3,2	-
70	1805	1833	28,2	47,0	-	-	-	-	3,3	-
120	1909	1937	27,7	52,3	-	-	-	-	3,2	-
180	1858	1883	25,1	55,4	5144	43,3	-	39,3	2,9	-

5.3.1.3. $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

TABLA 5.62.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6918 mg O_2 /L (M1)	% H_2O_2 = 2,5 p/v	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ = 8,31 g/L	[Cat] = 0,26 g/L	[Fe] = 0,09 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 500 mL
Esteq = 100%		[Cat]/ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (mg/L)
0	2959	3897	938	100	6918	45,7	607	40	3,1	8312
4	1298	1338	40,0	38,0	-	-	-	-	3,3	-
10	1264	1298	34,0	35,2	-	-	-	-	3,2	-
20	1190	1264	74,4	35,6	-	-	-	-	-	-
30	1236	1331	95,7	35,8	-	-	-	-	-	-
60	1276	1348	72,3	37,3	-	-	-	-	4,2	-
120	1570	1579	9,3	38,4	-	-	-	-	4,2	-
180	1200	1276	75,7	38,5	3261	15,7	75,9	34	1,5	2152

TABLA 5.63.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6918 mg O_2 /L (M1)	% H_2O_2 = 2,5 p/v	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ = 8,31 g/L	[Cat] = 0,26 g/L	[Fe] = 0,09 g/L
UV: Z1	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 500 mL
Esteq = 100%		[Cat]/ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (mg/L)
0	2959	3897	938	100	6918	45,7	607	40,0	3,1	8312
3	1335	1365	30,2	36,9	-	-	-	-	3,2	-
8	1345	1369	23,5	36,2	-	-	-	-	3,2	-
20	1512	1521	9,1	35,2	-	-	-	-	3,1	-
30	1463	1474	10,7	35,3	-	-	-	-	3,2	-
60	1182	1226	43,6	34,2	-	-	-	-	3,1	-
120	1502	1512	10,5	36,6	-	-	-	-	3,1	-
180	1157	1204	46,9	33,8	3187	28,738	156,6	33	3,0	2113

TABLA 5.64.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6187 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 5,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 10,4 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,1 g/L
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	20,0	149	30,7	3,3	10425
3	782	812	30,2	48,4	-	-	-	-	2,7	-
8	737	765	28,4	45,6	-	-	-	-	2,7	-
20	751	777	26,2	46,3	-	-	-	-	2,7	-
30	768	791	22,9	47,4	-	-	-	-	2,9	-
60	835	850	14,9	53,3	-	-	-	-	2,9	-
120	818	835	17,4	52,9	-	-	-	-	2,9	-
180	812	827	14,8	54,2	2484	5,57	22,9	27,0	2,7	2086

TABLA 5.65.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6187 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 5,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 10,4 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,1 g/L
UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	20,0	149	30,7	3,3	10425
3	621	644	22,8	46,7	-	-	-	-	2,8	-
8	754	785	31,7	48,6	-	-	-	-	2,7	-
20	827	857	30,3	52,3	-	-	-	-	2,8	-
30	818	848	30,5	52,1	-	-	-	-	2,9	-
60	799	825	26,2	54,1	-	-	-	-	2,7	-
120	799	819	19,8	53,6	-	-	-	-	2,9	-
180	873	897	24,2	56,6	1738	20,0	31,0	27,4	2,6	2086

TABLA 5.66.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6187 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 10,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 11,7 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,12 g/L
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	20,0	149	40,6	3,1	11666
4	798	820	21,2	51,7	-	-	-	-	1,9	-
10	797	817	20,0	50,8	-	-	-	-	1,9	-
20	757	789	32,6	49,2	-	-	-	-	2,1	-
30	810	837	26,7	52,3	-	-	-	-	2,2	-
60	874	889	15,9	56,8	-	-	-	-	2,5	-
123	835	862	26,8	54,1	-	-	-	-	2,4	-
180	831	841	9,6	56,8	2253	13,5	196	30,9	6,2	2297

TABLA 5.67.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6187 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 10,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 11,7 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,12 g/L
UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	20,0	149	40,6	3,0	11666
4	809	833	23,6	52,0	-	-	-	-	2,2	-
10	774	807	32,9	49,5	-	-	-	-	2,0	-
20	823	853	29,5	53,4	-	-	-	-	2,2	-
30	833	861	27,7	54,0	-	-	-	-	2,3	-
60	876	894	18,0	57,4	-	-	-	-	2,6	-
123	828	858	29,9	54,5	-	-	-	-	2,7	-
180	772	785	13,2	53,9	2526	8,05	60,4	31,0	5,9	2302

TABLA 5.68.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6918 mg O₂/L (M1) %H₂O₂ = 15,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,2 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
0	3289	3926	638	126	6918	45,7	607	40,0	3,0	12188
2	2377	2415	38,1	42,7	-	-	-	-	3,0	-
10	2306	2341	34,5	42,8	-	-	-	-	3,0	-
20	2388	2430	42,5	45,9	-	-	-	-	3,1	-
30	2321	2355	33,8	45,7	-	-	-	-	3,1	-
60	2508	2534	26,9	48,9	-	-	-	-	3,0	-
123	2241	2282	40,7	52,5	-	-	-	-	3,0	-
180	2497	2529	31,8	54,8	4027	36,8	26,3	42,7	3,0	2148

TABLA 5.69.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6918 mg O₂/L (M1) %H₂O₂ = 15,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,2 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

T (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
0	3289	3926	638	126	6918	45,7	607	40,0	3,0	12188
2	2933	2976	43,4	47,6	-	-	-	-	3,0	-
10	2835	2877	41,2	45,1	-	-	-	-	3,0	-
20	3012	3053	41,4	47,3	-	-	-	-	3,1	-
30	2744	2792	48,7	49,1	-	-	-	-	3,0	-
60	2813	2815	2,4	51,8	-	-	-	-	3,1	-
123	2752	2800	47,6	53,6	-	-	-	-	2,9	-
180	2894	2942	48,2	59,3	6368	41,8	109	42,2	2,8	2084

TABLA 5.70.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6005 mg O ₂ /L (M2)	%H ₂ O ₂ = 20,0 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 12,7 g/L	[Cat] = 0,38 g/L	[Fe] = 0,13 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12661
2	1692	1714	21,4	43,9	-	-	-	-	3,1	-
10	1768	1798	29,3	47,3	-	-	-	-	3,2	-
20	2195	2211	15,7	53,4	-	-	-	-	3,2	-
30	2220	2237	16,7	51,9	-	-	-	-		-
120	1884	1895	11,0	53,2	-	-	-	-	3,2	-
180	1642	1662	20,3	52,0	4033	15	35,5	41,5	3,0	-

TABLA 5.71.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6005 mg O ₂ /L (M2)	%H ₂ O ₂ = 20,0 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 12,7 g/L	[Cat] = 0,38 g/L	[Fe] = 0,13 g/L
UV: Z1	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	V _{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12722
3	1733	1763	30,2	51,1	-	-	-	-	3,1	-
10	2072	2087	15,2	52,1	-	-	-	-	3,1	-
20	1616	1638	22,3	45,8	-	-	-	-	3,2	-
30	2127	2152	25,3	52,7	-	-	-	-	3,1	-
60	2190	2207	17,8	57,9	-	-	-	-	2,9	-
120	1760	1800	39,4	54,6	-	-	-	-	2,9	-
180	1810	1831	21,3	62,5	5162	22,4	29,2	42,6	2,9	-

TABLA 5.72.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6005 mg O₂/L (M2) %H₂O₂ = 30,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,7 g/L [Cat] = 0,37 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12722
3	1827	1855	28,5	41,2	-	-	-	-	3,2	-
10	1820	1846	25,5	44,6	-	-	-	-	3,2	-
20	1825	1851	26,0	43,6	-	-	-	-	3,2	-
30	1740	1764	23,5	44,4	-	-	-	-	3,2	-
60	1769	1802	32,8	50,8	-	-	-	-	3,2	-
120	1844	1877	32,7	56,0	-	-	-	-	3,2	-
180	1832	1867	34,9	57,6	4364	27,9	21,9	39,9	3,1	2250

TABLA 5.73.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6005 mg O₂/L (M2) %H₂O₂ = 30,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,7 g/L [Cat] = 0,37 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12661
3	1624	1662	38,3	51,1	-	-	-	-	3,1	-
10	1754	1783	28,9	52,1	-	-	-	-	3,2	-
20	1776	1804	27,5	45,8	-	-	-	-	3,2	-
30	1837	1863	26,2	52,7	-	-	-	-	3,1	-
60	1819	1845	25,8	57,9	-	-	-	-	3,1	-
120	1862	1890	27,3	54,6	-	-	-	-	3,2	-
180	1875	1901	26,1	62,5	5854	20,5	179	40,1	3,1	2509

5.3.1.4. $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

TABLA 5.74.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6918 mg O_2 /L (M1)	% H_2O_2 = 2,5 p/v	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ = 8,31 g/L	[Cat] = 0,26 g/L	[Fe] = 0,09 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	$V_{\text{útil reactor}}$ = 500 mL
Esteq = 100%		[Cat]/ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (mg/L)
0	2959	3897	938	100	6918	45,7	607	40	3,1	8739
4	1392	1477	85,2	39,9	-	-	-	-	3,2	-
10	1471	1534	63,4	39,8	-	-	-	-	3,2	-
20	1451	1524	73,0	39,8	-	-	-	-	3,2	-
30	1672	1682	10,0	40,0	-	-	-	-	3,2	-
60	1724	1731	7,2	39,9	-	-	-	-	3,2	-
120	1418	1491	73,2	39,1	-	-	-	-	3,1	-
180	1730	1738	8,2	38,6	3335	22,7	75,9	34,5	3,0	2152

TABLA 5.75.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6918 mg O_2 /L (M1)	% H_2O_2 = 2,5 p/v	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$ = 8,31 g/L	[Cat] = 0,26 g/L	[Fe] = 0,09 g/L
UV: Z1	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 150 rpm	$V_{\text{útil reactor}}$ = 500 mL
Esteq = 100%		[Cat]/ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,03		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (mg/L)
0	2959	3897	938	100	6918	45,7	607	40,0	3,1	8312
3	1615	1627	12,1	38,8	-	-	-	-	3,2	-
8	1434	1508	74,1	40,0	-	-	-	-	3,2	-
20	1432	1490	58,2	39,3	-	-	-	-	3,1	-
30	1489	1556	66,9	41,4	-	-	-	-	3,2	-
60	1661	1670	8,9	39,2	-	-	-	-	3,1	-
120	1604	1613	9,4	39,3	-	-	-	-	3,1	-
180	1659	1667	7,2	38,3	3796	16,8	157	34,2	3,0	2113

TABLA 5.76.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6187 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 5,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 11,2 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,1 g/L
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	30,8	101	40,6	3,0	11187
2	858	882	24,3	54,9	-	14,0	-	-	2,9	2075
4	816	840	24,4	50,5	-	23,9	-	-	3,0	2074
7	746	773	26,6	46,6	-	-	-	-	2,9	2039
9	798	816	17,7	49,1	-	20,0	-	-	2,9	2038
12	788	811	23,3	49,9	-	13,0	-	-	2,9	2091
22	820	835	15,1	51,0	-	12,0	-	-	2,9	2080
34	841	862	21,1	54,2	-	14,5	-	-	3,0	2091
103	838	864	26,4	54,8	-	17,5	-	-	-	-
182	840	857	17,5	55,6	1934	19,5	25,2	26,6	3,0	2070

TABLA 5.77.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6187 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 5,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 11,2 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,1 g/L
UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
0	2903	3710	807	87,0	6187	30,8	101	40,6	3,0	11187
2	833	857	24,0	51,8	-	-	-	-	3,1	2,147
4	812	842	29,9	50,2	-	-	-	-	2,9	2,124
7	841	867	25,7	51,4	-	-	-	-	2,8	2,240
9	776	800	23,8	48,3	-	-	-	-	2,8	1,982
12	806	826	19,7	50,2	-	-	-	-	2,9	2,111
22	832	854	21,8	52,5	-	-	-	-	2,8	2,127
34	851	882	30,7	56,2	-	-	-	-	2,8	2,091
102	844	870	25,6	56,5	-	-	-	-	2,9	-
182	863	883	20,1	60,2	1774	14,5	21,2	27,3	2,2	2,044

TABLA 5.78.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6670 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 10,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 11,6 g/L [Cat] = 0,35 g/L [Fe] = 0,12 g/L
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
0	3668	4475	807	87	6670	45,8	105	39,2	3,0	11561
3	1975	2071	96,5	45,6	-	-	-	-	-	-
10	1959	2048	88,7	42,9	-	-	-	-	-	-
20	2662	2749	87,6	46,3	-	-	-	-	-	-
30	2013	2113	99,9	46,7	-	-	-	-	-	-
60	1891	2018	126,9	45,2	-	-	-	-	-	-
130	1923	2038	115,0	46,9	-	-	-	-	-	-
180	1824	1986	161,8	48,3	5694	15,5	50,7	36,8	3,0	1916

TABLA 5.79.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6670 mg O₂/L (A7) %H₂O₂ = 10,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 11,7 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,12 g/L
UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
0	3668	4475	807	87	6670	45,8	105	39,2	3,0	11561
3	1891	1995	104	44,2	-	-	-	-	-	-
10	1944	2096	152	49,3	-	-	-	-	-	-
20	1914	2008	94	38,8	-	-	-	-	-	-
30	1914	2047	133	48,1	-	-	-	-	-	-
60	2020	2125	106	47,3	-	-	-	-	-	-
130	2115	2211	96	50,0	-	-	-	-	-	-
180	2021	2139	118	54,2	4204,1	34,8	48,4	37,1	3,0	2058

TABLA 5.80.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.

DQO = 6918 mg O₂/L (M1) %H₂O₂ = 15,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,2 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O _{2residual} (mg/L)
0	3289	3926	638	126	6918	45,7	388	40,0	3,0	12188
2	2060	2102	41,5	60,6	-	-	-	-	3,0	-
8	1932	1983	51,0	55,2	-	-	-	-	3,0	-
18	2046	2086	40,4	56,6	-	-	-	-	3,1	-
29	2131	2168	37,0	55,6	-	-	-	-	3,1	-
55	1911	1948	37,6	56,0	-	-	-	-	3,0	-
115	2126	2170	44,4	61,7	-	-	-	-	3,0	-
180	2040	2069	29,5	61,4	5907	10,0	-	42,7	3,0	2111

TABLA 5.81.
 DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.

DQO = 6918 mg O₂/L (M1) %H₂O₂ = 15,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,2 g/L [Cat] = 0,3 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O _{2residual} (mg/L)
0	3289	3926	638	126	6918	45,7	388	40,0	3,0	12188
4	1662	1672	10,3	41,1	-	-	-	-	3,0	-
10	1987	1999	12,2	49,1	-	-	-	-	3,0	-
20	2119	2131	11,6	47,6	-	-	-	-	3,1	-
30	1781	1791	10,5	48,1	-	-	-	-	3,0	-
58	1939	1950	10,5	52,3	-	-	-	-	3,1	-
120	2252	2262	10,3	56,2	-	-	-	-	2,9	-
180	1800	1813	13,0	28,8	4967	22,4	-	42,2	2,8	2355

TABLA 5.82.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6918 mg O₂/L (M1) %H₂O₂ = 20,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,7 g/L [Cat] = 0,38 g/L [Fe] = 0,13 g/L
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6918	45,7	388	40,0	3,0	12408
2	2003	2045	42,1	52,7	-	-	-	-	-	-
10	1924	1969	45,1	50,4	-	-	-	-	-	-
20	1889	1932	42,8	46,3	-	-	-	-	-	-
30	1874	1916	42,0	48,4	-	-	-	-	3,0	-
60	1887	1933	46,5	49,7	-	-	-	-	-	-
120	1974	2021	46,8	54,3	-	-	-	-	3,1	-
180	1900	1950	49,8	55,3	6138	35,8	80,8	41,8	3,1	-

TABLA 5.83.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 6005 mg O₂/L (M2) %H₂O₂ = 20,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,4 g/L [Cat] = 0,38 g/L [Fe] = 0,13 g/L
UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12408
3	1898	1929	30,8	49,6	-	-	-	-	-	-
10	2026	2047	21,0	51,0	-	-	-	-	-	-
20	1862	1904	41,8	45,2	-	-	-	-	-	-
30	1996	2020	23,9	49,1	-	-	-	-	-	-
60	2113	2154	41,5	56,3	-	-	-	-	3,2	-
120	1939	1986	47,0	51,6	-	-	-	-	3,0	-
180	1875	1925	50,3	57,9	4747	31,9	221	41,0	3,0	2525

TABLA 5.84.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.

DQO = 6005 mg O₂/L (M2) %H₂O₂ = 30,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,7 g/L [Cat] = 0,37 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6004,7	38,3	388	37,8	3,0	12722
3	1790	1831	41,2	41,2	-	-	-	-	3,3	-
10	1811	1859	48,4	44,6	-	-	-	-	3,4	-
20	1802	1849	47,3	43,6	-	-	-	-	3,3	-
30	1801	1851	50,3	44,4	-	-	-	-	3,3	-
60	1786	1836	50,2	50,8	-	-	-	-	3,3	-
120	1824	1873	49,6	56,0	-	-	-	-	3,2	-
180	2035	2115	79,5	57,6	4754	28,9	-	39,4	2,9	-

TABLA 5.85.
DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
 $\text{Cl}_3\text{FeO}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.

DQO = 6005 mg O₂/L (M2) %H₂O₂ = 30,0 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,7 g/L [Cat] = 0,37 g/L [Fe] = 0,13 g/L
 UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,03

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)
0	3289	3926	638	126	6005	38,3	388	37,8	3,0	12661
1	1802	1837	34,9	40,4	-	-	-	-	3,1	-
10	1798	1832	33,5	42,0	-	-	-	-	3,2	-
20	1823	1861	37,9	43,4	-	-	-	-	3,2	-
30	1835	1874	39,0	47,2	-	-	-	-	3,1	-
70	1801	1838	36,9	47,0	-	-	-	-	3,1	-
120	1765	1799	33,9	52,3	-	-	-	-	3,2	-
180	1792	1838	45,4	55,4	5144	43,3	-	39,2	3,1	2509

5.3.2. Optimización de las condiciones de operación del sistema UV/H₂O₂/FeCl₃

5.3.2.1. Efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno.

TABLA 5.86.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 4,17 g/L [Cat] = 2,81 g/L [Fe] = 0,97 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 33% [Cat]/[H₂O₂] = 0,6

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	918	995	76,4	17,8	7060	86,4	846	0,69	2,2	4,17	974
2	90,0	91,1	31,0	3,51	-	28,6	-	6,77	2,2	1,44	-
5	79,0	90,6	33,0	3,28	-	27,1	-	6,76	2,2	1,16	-
10	67,0	87,3	32,6	3,59	-	21,1	-	6,71	2,2	0,73	-
20	54,7	87,7	33,0	4,48	-	13,46	-	6,54	2,3	0,18	-
30	53,6	86,8	33,2	5,49	-	8,82	-	6,30	2,3	0,10	-
60	50,3	83,5	33,2	6,18	-	-	-	6,46	2,2	0,07	-
120	51,7	85,3	33,6	5,59	-	2,76	-	6,42	2,3	0,08	-
180	51,7	100	34,5	6,22	582	3,04	132	6,43	2,3	0,08	75,4

TABLA 5.87.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 6,67 g/L [Cat] = 2,71 g/L [Fe] = 0,93 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 53% [Cat]/[H₂O₂] = 0,375

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,4	846	0,69	2,2	6,67	939
2	86,5	92,3	5,81	4,39	-	19,9	-	6,32	2,2	2,52	-
5	75,0	96,6	32,7	4,17	-	18,6	-	6,60	2,2	2,19	-
10	63,5	99,9	36,3	4,39	-	16,1	-	6,55	2,2	1,58	-
20	51,0	84,6	33,7	4,54	-	8,95	-	6,51	2,3	0,67	-
30	50,2	82,2	36,2	3,98	-	4,19	-	6,42	2,2	0,35	-
60	49,8	80,4	36,2	4,35	-	2,21	-	6,35	2,3	0,11	-
120	49,5	84,2	34,7	5,17	-	1,79	-	6,30	2,3	0,07	-
180	48,8	81,8	32,9	4,92	323	2,25	103	6,32	2,2	0,06	66,7

TABLA 5.88.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 9,17 g/L [Cat] = 2,62 g/L [Fe] = 0,90 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 73% [Cat]/[H₂O₂] = 0,273

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,4	846	0,69	2,2	9,17	906
2	96,3	102	5,88	4,34	-	21,6	-	6,49	2,2	2,05	75,5
5	79,6	112	31,9	4,69	-	21,1	-	6,49	2,2	1,94	81,9
10	67,8	108	33,5	4,80	-	17,7	-	6,43	2,2	1,86	75,9
20	55,9	88,6	32,7	4,78	-	7,39	-	6,41	2,2	0,68	75,8
30	52,2	85,0	32,8	5,53	-	3,50	-	6,34	2,3	0,30	87,6
60	50,3	83,1	32,8	5,17	-	2,45	-	6,23	2,2	0,08	78,9
120	49,9	84,2	34,2	6,30	-	2,07	-		2,3	0,06	80,5
180	50,0	83,0	33,0	5,77	365	1,79	91,4	6,12	2,2	0,06	73,8

TABLA 5.89.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,5 g/L [Cat] = 2,50 g/L [Fe] = 0,86 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,2

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,4	846	0,69	2,2	12,5	866
2	82,2	102	19,6	6,09	-	27,7	-	6,28	2,2	2,10	77,9
5	85,0	119	34,1	5,80	-	24,2	-	6,16	2,2	1,97	74,2
10	79,6	113	33,0	5,59	-	21,4	-	6,18	2,2	2,30	68,1
20	61,4	94,6	33,3	6,00	-	13,5	-	6,19	2,2	1,07	84,2
30	58,1	85,8	34,1	6,26	-	6,79	-	6,04	2,2	0,38	83,9
60	54,9	88,0	33,1	9,00	-	4,21	-	5,93	2,2	0,11	71,1
120	52,9	86,9	34,0	7,21	-	4,19	-	5,73	2,3	0,07	79,3
180	52,9	92,2	32,5	7,35	461	4,07	156	5,86	2,3	0,05	73,5

TABLA 5.90.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 13,3 g/L [Cat] = 2,47 g/L [Fe] = 0,85 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 107% [Cat]/[H₂O₂] = 0,188

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,4	846	0,69	2,2	13,3	857
2	63,9	90,8	26,9	3,77	-	18,9	-	6,10	2,2	1,99	-
5	60,0	84,5	24,5	3,36	-	16,4	-	5,99	2,2	2,08	-
10	54,8	89,4	23,3	3,88	-	12,9	-	5,88	2,3	2,00	-
20	49,6	73,5	23,9	4,29	-	4,65	-	6,00	2,3	0,73	-
30	43,1	67,5	24,3	4,16	-	4,55	-	5,86	2,3	0,34	-
60	40,3	65,4	25,1	4,40	-	4,29	-	5,80	2,3	0,07	-
120	41,9	67,4	25,5	5,63	-	4,23	-	5,67	2,3	0,06	-
180	47,5	74,4	27,0	5,25	419	3,83	167	5,78	2,3	0,07	74,9

TABLA 5.91.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 17,5 g/L [Cat] = 2,34 g/L [Fe] = 0,81 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 140% [Cat]/[H₂O₂] = 0,143

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,4	846	0,69	2,2	17,5	812
2	49,7	53,5	3,8	4,69	-	28,5	-	6,10	2,2	1,99	-
5	40,5	54,4	13,9	5,14	-	24,8	-	5,99	2,2	2,08	-
10	35,5	50,5	15,1	4,70	-	19,0	-	5,88	2,3	2,00	-
20	35,5	45,3	16,2	5,33	-	10,2	-	6,00	2,3	0,73	-
30	34,4	41,9	17,3	5,63	-	5,52	-	5,86	2,3	0,34	-
60	33,9	42,5	18,2	5,77	-	3,14	-	5,80	2,3	0,07	-
120	33,4	52,2	18,8	6,87	-	2,07	-	5,67	2,3	0,06	-
180	34,2	53,4	19,2	7,80	280	2,45	42,3	5,78	2,3	0,07	91,0

TABLA 5.92.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v[H₂O₂]_{total} = 25,0 g/L

[Cat] = 2,14 g/L

[Fe] = 0,74 g/L

UV: Estándar

pH = 3,0

T = 20 °C

Agitación = 150 rpm

V_{útil reactor} = 500 mL

Esteq = 200%

[Cat]/[H₂O₂] = 0,100

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ _{residual} (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	918,6	995	76,4	17,8	7060	86,4	846	0,693	2,4	25,00	743
2	40,0	20,6	13,8	2,94	-	2,47	-	5,49	2,3	2,32	-
5	38,3	52,5	14,2	4,28	-	29,8	-	5,44	2,3	1,90	-
10	32,9	51,7	13,9	5,06	-	27,1	-	5,40	2,4	2,07	-
20	28,0	41,7	13,8	5,59	-	15,1	-	5,36	2,4	1,35	-
30	22,8	37,0	14,2	5,82	-	8,22	-	5,18	2,5	0,44	-
60	19,2	33,8	14,6	5,65	-	2,72	-	5,12	2,5	0,06	-
120	20,6	36,7	16,1	6,33	-	2,27	-	5,12	2,5	0,03	-
180	19,9	41,3	17,3	6,22	248	2,37	46,8	5,38	2,5	0,05	78,2

5.3.2.2. Influencia de la concentración del catalizador

TABLA 5.93.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,5 g/L [Cat] = 0,083 g/L [Fe] = 0,029 g/L
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,007

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,4	846	0,693	3,02	12,5	38,0
2	230	335	104	2,41	-	6,08	-	1,62	3,01	-	0,373
6	200	320	120	2,41	-	6,75	-	1,67	2,94	-	0,308
10	210	336	126	2,41	-	4,81	-	1,70	2,94	-	0,290
20	212	388	137	2,41	-	5,05	-	1,74	2,91	-	0,355
30	214	356	142	2,41	-	3,93	-	1,74	2,92	-	0,0870
60	209	314	135	2,41	-	4,53	-	1,76	2,92	-	0,0960
180	212	353	138	2,41	1086	4,50	55,55	1,75	2,92	-	0,179

TABLA 5.94.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA
FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,5 g/L [Cat] = 0,167 g/L [Fe] = 0,057 g/L
UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,013

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,75	7060	86,4	846	0,693	3,0	12,5	66,04
4	205	334	129	2,41	-	4,71	-	1,65	3,0	-	0,23
12	196	324	128	2,41	-	6,31	-	1,71	3,0	-	0,42
21	190	313	123	2,41	-	5,14	-	1,72	3,0	-	0,25
32	201	326	125	2,41	-	4,51	-	1,75	2,9	-	0,20
61	187	315	128	2,41	-	4,95	-	1,74	2,9	-	0,41
81	185	320	135	2,41	-	4,89	-	1,75	2,9	-	0,36
90	195	323	129	2,41	-	4,23	-	1,78	2,9	-	0,26
180	189	319	131	2,41	1015	4,69	44,0	1,76	2,91	ND	0,34

TABLA 5.95.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,5 g/L [Cat] = 0,333 g/L [Fe] = 0,115 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,027

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,45	846	0,693	3,1	12,5	120
2	185	228	43,4	2,95	-	4,49	-	1,73	2,9	-	14,5
8	201	248	47,5	2,26	-	4,55	-	1,75	3,0	-	14,4
12	194	242	48,6	1,81	-	4,41	-	1,76	3,0	-	20,5
20	181	232	51,2	1,89	-	4,01	-	1,77	3,0	-	14,5
30	186	238	52,2	2,61	-	4,09	-	1,77	2,9	-	16,8
60	198	253	55,0	2,83	-	3,66	-	1,79	2,9	-	17,1
120	190	249	58,8	2,83	-	4,95	-	1,86	2,9	-	12,9
180	196	262	65,1	5,45	944	-	38,6	1,87	2,9	ND	13,4

TABLA 5.96.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,5 g/L [Cat] = 0,667 g/L [Fe] = 0,230 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,053

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,4	846	0,69	3,0	12,5	235
2	199	233	34,4	2,31	-	4,83	-	2,81	2,6	-	22,3
8	190	232	42,0	2,25	-	3,06	-	2,87	2,6	-	17,1
12	179	225	46,1	2,88	-	5,22	-	2,87	2,6	-	16,6
20	189	238	49,5	3,41	-	4,41	-	2,89	2,7	-	17,8
30	185	237	51,6	2,85	-	4,79	-	2,96	2,6	-	18,1
60	168	221	53,5	4,11	-	4,87	-	2,95	2,7	-	18,6
120	178	201	55,9	4,37	-	3,46	-	3,01	2,6	-	14,4
180	182	182	56,4	3,54	762	3,89	45,2	2,99	2,6	-	18,3

TABLA 5.97.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,5 g/L [Cat] = 0,833 g/L [Fe] = 0,287 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,067

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,75	7060	86,4	846	0,693	3,1	12,5	292
2	190	194	4,1	2,96	-	3,58	-	3,08	2,6	-	35,1
8	213	229	16,2	3,37	-	4,01	-	3,05	2,6	-	34,8
12	194	212	17,9	3,81	-	3,99	-	3,07	2,5	-	
20	178	196	18,3	3,95	-	4,65	-	2,94	2,6	-	34,4
30	156	174	18,1	4,05	-	5,08	-	2,9	2,6	-	35,7
60	167	185	18,2	4,00	-	4,01	-	2,78	2,7	-	36,3
120	164	182	18,2	4,01	-	4,85	-	2,64	2,8	4,43	38,3
180	161	179	18,2	4,02	497	4,59	74,0	2,55	2,7	2,18	44,6

TABLA 5.98.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,5 g/L [Cat] = 1,67 g/L [Fe] = 0,574 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,133

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,4	846	0,693	3,1	12,5	579
2	152	169	17,2	2,64	-	3,16	-	3,08	2,5	-	42,7
8	133	149	16,3	2,53	-	2,90	-	3,05	2,5	-	41,6
12	132	106	18,4	3,22	-	3,48	-	3,07	2,5	-	41,3
20	131	150	19,1	5,25	-	15,0	-	2,94	2,6	-	-0,2
30	125	145	19,6	4,74	-	13,4	-	2,9	2,5	-	42,4
60	113	133	19,9	4,96	-	8,04	-	2,78	2,6	8,33	37,3
120	116	135	19,2	5,53	-	2,37	-	2,64	2,6	1,78	37,1
180	114	131	17,0	5,42	419	2,64	94,8	2,55	2,6	0,91	36,4

TABLA 5.99.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,5 g/L [Cat] = 2,50 g/L [Fe] = 0,861 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,200

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,8	7060	86,5	846	0,693	2,2	12,5	866
2	82,2	102	19,6	6,09	-	27,7	-	6,28	2,2	-	77,9
8	85,0	119	34,1	5,80	-	24,2	-	6,16	2,2	-	74,2
12	79,6	113	33,0	5,59	-	21,4	-	6,18	2,2	-	68,1
20	61,4	95	33,3	6,00	-	13,5	-	6,19	2,2	-	84,2
30	51,7	86	34,1	6,26	-	6,79	-	6,04	2,2	9,47	83,9
60	54,9	88	33,1	9,00	-	4,21	-	5,93	2,2	2,64	71,1
120	52,9	87	34,0	7,21	-	4,19	-	5,73	2,3	1,69	79,3
180	59,7	92	32,5	7,35	461	4,07	156	5,86	2,3	1,26	73,5

TABLA 5.100.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7060 mg O₂/L (M7) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 12,5 g/L [Cat] = 3,33 g/L [Fe] = 1,15 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,267

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,75	7060	86,45	846	0,693	2,2	12,5	1153
2	128	137	9,5	4,47	-	28,09	-	8,11	2,1	-	70,1
8	106	126	20,0	4,18	-	21,93	-	8,1	2,0	-	82,9
12	102	121	19,1	4,40	-	17,43	-	8,08	2,0	-	62,1
20	84	103	19,4	4,21	-	9,51	-	8,18	1,9	-	67,5
30	78	95	17,9	4,47	-	5,12	-	7,85	1,9	8,79	67,0
60	80	97	17,0	4,47	-	3,10	-	7,67	2,1	0,88	65,4
120	89	106	16,9	6,06	-	2,78	-	7,67	1,8	0,71	-
180	93	108	15,1	6,39	575	3,81	58,1	7,61	2,0	0,54	82,9

TABLA 5.101.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

$\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 7060 mg O_2 /L (M7) % H_2O_2 = 7,5 p/v [H_2O_2]_{total} = 12,5 g/L [Cat] = 5,00 g/L [Fe] = 1,72 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 600 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H_2O_2] = 0,400

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)	Fe_{total} (mg/L)
0	919	995	76,4	17,75	7060	86,4	846	0,693	2,21	12,5	1727
2	116	121	5,74	4,07	-	35,0	-	10,9	1,77	-	68,5
8	115	149	14,8	4,41	-	39,2	-	11,0	1,73	-	62,5
12	114	130	16,4	4,33	-	24,5	-	10,9	1,75	-	66,4
20	111	127	16,0	4,32	-	13,6	-	10,8	1,92	-	73,0
30	110	125	15,7	4,67	-	10,5	-	10,8	1,75	13,34	86,7
60	101	114	12,7	4,44	-	10,7	-	10,0	1,87	1,36	65,0
120	93	109	16,0	4,79	-	7,82	-	10,6	1,83	0,27	105,0
180	101	116	14,7	5,01	1270	9,93	52,9	10,5	1,66	0,42	67,7

5.3.2.3. Efecto de la carga orgánica inicial del agua residual

TABLA 5.102.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 3832 mg O₂/L (B3) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 11,8 g/L [Cat] = 1,43 g/L [Fe] = 0,493 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 700 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 160% [Cat]/[H₂O₂] = 0,129

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ _{residual} (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	815	1068	253	47,5	3832	40,2	746	1,51	2,7	11,8	498
2	7,9	28,2	20,3	5,22	-	25,7	-	2,15	2,7	2,10	-
5	5,8	26,9	21,1	5,50	-	23,1	-	2,11	2,6	2,21	-
10	7,1	28,2	21,1	9,05	-	17,9	-	2,11	2,5	2,06	-
20	31,7	50,4	18,7	10,1	-	12,1	-	2,12	2,5	2,25	-
30	27,7	45,7	18,1	11,0	-	12,6	-	2,14	2,5	1,45	-
60	34,5	51,3	16,7	13,7	-	3,10	-	2,10	2,5	0,34	-
120	34,0	48,8	14,9	13,3	-	3,18	-	-	2,5	0,04	-
180	32,5	49,4	16,9	13,7	238	2,52	50	-	2,5	0,05	-

TABLA 5.103.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 12240 mg O₂/L (C2) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 30,9 g/L [Cat] = 3,38 g/L [Fe] = 1,16 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 700 rpm V_{útil reactor} = 400 mL
 Esteq = 160% [Cat]/[H₂O₂] = 0,129

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ _{residual} (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	1671	1725	53,9	34,8	12240	136	2624	0,642	2,4	30,89	1160
2	110	150	40,1	7,49	-	42,9	-	3,58	2,4	2,19	-
5	88	137	49,4	7,83	-	35,9	-	3,74	2,4	1,84	-
10	122	171	49,5	8,72	-	21,3	-	3,64	2,4	1,91	-
20	112	160	48,2	9,19	-	16,7	-	3,53	0,0	2,03	-
30	108	155	47,7	9,74	-	8,32	-	3,64	2,4	1,74	-
60	95	142	47,3	9,66	-	5,52	-	3,72	2,6	0,42	-
120	103	149	46,3	10,0	-	5,48	-	3,6	2,7	0,08	-
180	-	-	-	-	883	5,38	57,2	3,69	2,6	0,05	6,08

TABLA 5.104.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 16586 mg O_2/L (C4)	% H_2O_2 = 7,5 p/v	[H_2O_2] _{total} = 39,5 g/L	[Cat] = 4,23 g/L	[Fe] = 1,46 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 700 rpm	V _{útil reactor} = 400 mL
Esteq = 160%		[Cat]/[H_2O_2] = 0,129		

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2/L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)	Fe_{total} (mg/L)
0	4252	4431	179	72,8	16586	288	2624	0,642	2,4	39,5	1160
2	295	360	64,6	11,5	-	10,2	-	3,58	2,4	1,93	-
5	396	458	62,8	12,7	-	9,75	-	3,74	2,4	1,89	-
10	426	489	63,5	12,8	-	8,84	-	3,64	2,4	1,98	-
20	482	562	80,5	14,6	-	12,2	-	3,53	0,0	1,94	-
30	588	665	77,1	18,3	-	12,3	-	3,64	2,4	1,93	-
60	657	730	72,5	20,4	-	10,3	-	3,72	2,6	1,44	-
120	635	697	61,4	21,7	-	10,2	-	3,6	2,7	0,10	-
180	-	-	-	-	2224	11,1	57,2	3,69	2,6	0,05	6,08

TABLA 5.105.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Air}$.

DQO = 16586 mg O_2/L (C4)	% H_2O_2 = 7,5 p/v	[H_2O_2] _{total} = 24,0 g/L	[Cat] = 0,12 g/L	[Fe] = 0,211 g/L
UV: Estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 700 rpm	V _{útil reactor} = 400 mL
Esteq = 100%		[Cat]/[H_2O_2] = 0,03	Aireación = 9 L/min	

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2/L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)	Fe_{total} (mg/L)
0	4252	4431	179	72,8	16586	288	3074	3,47	2,8	39,5	1160
2	1290	1343	52,8	10,8	4740	26,8	93	3,1	2,9	18,0	-
5	1292	1346	54,3	11,6	4541	29,3	106	2,88	2,9	15,3	-
10	1313	1370	56,8	12,7	4428	25,0	97	2,82	2,9	17,0	-
20	1345	1404	58,4	14,2	4697	23,9	88	2,86	2,9	18,3	-
30	1339	1401	62,4	15,6	3842	25,0	84	2,88	2,9	15,2	-
60	1369	1432	63,4	17,5	3839	21,1	85	2,91	2,9	16,1	-
120	1393	1462	69,7	22,6	3952	16,5	63	2,89	2,9	-	-
180	1358	1423	65,3	30,1	3711	17,1	46	2,88	2,9	16,3	-

5.3.2.4. Influencia de la lámpara UV comercial utilizada (estándar, Z1, Z2 y Z3)

TABLA 5.106a.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7628 mg O₂/L (M8) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 19,7 g/L [Cat] = 2,27 g/L [Fe] = 0,783 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 150% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	1063	1190	127	35,0	7628	50,0	746	0,303	2,4	19,73	788
2	21,4	50,8	29,4	4,72	-	45,4	-	2,44	2,2		-
5	43,4	74,6	31,1	6,43	-	29,5	-	2,28	2,2	2,47	-
10	40,0	70,5	30,5	5,80	-	22,5	-	2,26	2,2	2,01	-
20	35,3	65,8	30,5	6,52	-	12,1	-	2,25	2,3	0,75	-
30	30,2	60,4	30,2	6,54	-	6,95	-	2,18	2,3	0,23	-
60	25,1	55,1	30,1	6,39	-	3,26	-	2,36	2,3	0,07	-
120	24,7	55,1	30,5	7,10	-	2,86	-	2,39	2,3	0,06	-
180	26,9	57,4	30,6	7,43	383	2,70	67,10	2,42	2,3	0,06	77,8

TABLA 5.106b.

ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna*.

t (min)	C (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
180	100	8,4	383	6	0	0	6	0	6	0	6
180	100	8,4	383	6	0	0	6	0	6	0	6

TABLA 5.107a.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7628 mg O₂/L (M8) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 19,7 g/L [Cat] = 2,27 g/L [Fe] = 0,783 g/L
 UV: Z1 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 150% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	1063	1190	127	35,0	7628	50,0	746	0,30	2,4	19,7	788
2	45,0	65,6	20,7	6,90	-	38,2	-	2,44	2,5	1,92	-
5	39,6	60,2	20,6	7,11	-	32,6	-	2,28	2,2	2,24	-
10	39,4	58,8	19,4	8,09	-	24,0	-	2,26	2,2	2,16	-
20	38,3	57,8	19,5	8,92	-	13,2	-	2,25	2,3	0,63	-
30	28,6	48,0	19,4	13,09	-	9,11	-	2,18	2,3	0,29	-
60	26,6	46,3	19,7	9,37	-	4,11	-	2,36	2,3	0,07	-
120	25,8	46,4	20,7	9,67	-	3,34	-	2,39	2,3	0,07	-
180	30,0	52,0	22,0	9,63	575	2,76	55,2	2,42	2,3	0,08	59,8

TABLA 5.107b.

ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna*.

t (min)	C (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
180	100	8,5	575	7	0	5	2	0	7	0	7
180	100	8,5	575	9	0	7	2	6	3	2	7

TABLA 5.108a.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7628 mg O₂/L (M8) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 19,7 g/L [Cat] = 2,27 g/L [Fe] = 0,783 g/L
 UV: Z2 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 150% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	1063	1190	127	35,0	7628	50,0	746	0,303	2,4	19,7	788
2	24,5	53,7	29,2	4,74	-	41,1	-	-	-	-	-
5	38,5	66,6	28,1	6,40	-	34,1	-	-	2,3	2,98	-
10	37,8	64,3	26,5	7,24	-	27,1	-	-	2,3	1,38	-
20	27,8	54,3	26,5	7,47	-	19,8	-	-	2,3	0,18	-
30	24,2	50,4	26,3	7,58	-	8,48	-	2,21	2,3	0,06	-
60	23,0	49,8	26,8	8,12	-	7,84	-	2,38	2,3	0,02	-
120	24,4	51,3	26,9	7,88	-	6,26	-	2,39	2,3	0,03	-
180	28,5	56,0	27,5	9,17	270	4,07	64,5	2,41	2,3	0,03	70,8

TABLA 5.108b.

ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna*.

t (min)	C (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
180	100	7,5	270	5	0	0	5	0	5	0	5

TABLA 5.109a.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 7628 mg O_2 /L (M8) % H_2O_2 = 7,5 p/v [H_2O_2]_{total} = 19,7 g/L [Cat] = 2,27 g/L [Fe] = 0,783 g/L
 UV: Z3 pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 150% [Cat]/[H_2O_2] = 0,125

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)	Fe_{total} (mg/L)
0	1063	1190	127	35,0	7628	50,0	746	0,303	2,4	19,7	788
2	42,6	69,4	26,8	5,79	-	45,0	-	2,45	2,2	2,03	-
5	42,3	69,2	26,8	6,10	-	28,8	-	2,32	2,3	2,14	-
10	41,9	68,1	26,2	6,70	-	22,1	-	2,32	2,2	2,06	-
20	34,2	59,0	24,8	6,88	-	9,47	-	2,26	2,3	0,40	-
30	30,0	54,7	24,7	6,80	-	7,84	-	2,22	2,3	0,11	-
60	26,6	52,1	25,5	7,32	-	-	-	2,39	2,3	0,07	-
120	28,6	54,8	26,2	8,05	-	7,01	-		2,3	0,06	-
180	30,6	58,2	27,5	8,62	344	5,07	65,7	2,31	2,3	0,05	69,3

TABLA 5.109b.

ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna*.

t (min)	C (%)	pH	DQO (mg O_2 /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
0	100	7,5	7628	4	0	0	4	0	4	0	4
180	100	7,5	344	6	0	0	6	0	6	0	6
180	100	7,5	344	6	0	0	6	0	6	0	6

5.3.2.5. Influencia de la temperatura de operación

TABLA 5.110.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7628 mg O₂/L (M8) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 19,7 g/L [Cat] = 2,27 g/L [Fe] = 0,783 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 5 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 150% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	1063	1190	127	35	7628	50,0	845	0,30	2,4	19,70	783
2	46,0	77,3	31,3	4,75	-	25,9	-	2,64	2,0	2,09	-
5	56,8	91,7	34,9	4,52	-	27,5	-	2,82	2,0	2,07	-
10	56,5	93,0	36,5	4,67	-	26,9	-	2,69	2,1	2,17	-
20	67,0	101,7	34,7	4,99	-	24,9	-	2,61	2,1	2,15	-
30	54,7	88,7	34,0	4,80	-	22,2	-	2,63	2,2	-	-
60	54,3	87,7	33,4	5,23	-	17,1	-	2,74	2,2	2,20	-
120	37,3	70,0	32,7	5,24	-	4,07	-	2,68	-	0,27	-
180	35,0	68,0	33,0	5,76	323	2,68	27,05	2,69	-	0,06	-

TABLA 5.111.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7628 mg O₂/L (M8) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 19,7 g/L [Cat] = 2,27 g/L [Fe] = 0,783 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 10 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 150% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	1063	1190	127	35	7628	50,00	845	0,30	2,1	19,70	783
2	66,0	105	38,6	4,66	-	26,52	-	6,08	2,1	2,02	-
5	64,0	105	41,4	4,29	-	26,97	-	6,14	2,0	1,88	-
10	58,7	99,9	41,2	4,13	-	22,97	-	6,00	2,2	2,11	-
20	50,1	89,1	39,0	4,52	-	17,79	-	5,98	2,2	1,95	-
30	49,5	87,8	38,2	4,79	-	14,25	-	5,94	2,2	1,95	-
60	43,6	81,7	38,1	5,04	-	11,14	-	6,05	2,6	1,68	-
120	35,5	77,6	42,0	5,20	-	1,23	-	6,40	2,7	0,305	-
180	34,5	80,2	45,7	5,83	248	0,42	13,9	6,23	2,7	0,050	-

TABLA 5.112.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7628 mg O₂/L (M8) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 19,7 g/L [Cat] = 2,27 g/L [Fe] = 0,783 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 15 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 150% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	1063	1190	127	35	7628	50,0	845	0,303	2,4	19,70	783
2	76,7	115	38,4	14,2	-	29,9	-	6,30	2,4	2,24	-
5	69,2	110	40,8	4,67	-	29,2	-	6,03	3,2	2,10	-
10	64,5	105	40,3	5,02	-	24,6	-	6,00	2,4	-	-
20	60,6	98,8	38,2	5,24	-	20,3	-	6,02	2,4	2,09	-
30	54,5	92,5	38,0	5,04	-	15,9	-	6,25	2,7	2,16	-
60	47,9	85,9	38,0	5,58	-	9,97	-	5,99	2,8	1,12	-
120	38,6	81,9	43,2	5,56	-	2,15	-	6,22	-	0,26	-
180	39,9	82,6	42,7	5,58	390	1,73	26,0	-	-	0,10	-

TABLA 5.113.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7628 mg O₂/L (M8) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 19,7 g/L [Cat] = 2,27 g/L [Fe] = 0,783 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 150% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	1063	1190	127	35	7628	50,0	845	0,303	2,4	19,70	783
2	43,6	47,4	3,77	3,88	-	35,9	-	5,55	2,3	2,07	-
5	41,9	54,8	12,8	4,31	-	31,5	-	5,91	2,4	2,04	-
10	33,6	48,5	14,9	5,22	-	21,0	-	5,58	2,4	1,66	-
20	20,3	37,2	16,9	5,84	-	7,66	-	5,42	2,4	0,20	-
30	18,7	34,5	15,8	6,04	-	2,56	-	5,65	2,4	0,07	-
60	19,8	37,2	17,3	6,19	-	2,11	-	5,65	2,5	0,05	-
120	27,9	48,2	20,3	6,75	-	2,60	-	5,32	2,5	0,05	-
180	31,7	54,1	22,5	7,37	383	2,35	54,40	5,74	2,5	0,04	78,4

TABLA 5.114.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7628 mg O₂/L (M8) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 19,7 g/L [Cat] = 2,27 g/L [Fe] = 0,783 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 35 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 150% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	1063	1190	127	35	7628	50,0	845	0,303	2,0	19,70	783
2	39,5	71,0	31,6	4,48	-	40,4	-	2,72	2,0	2,10	-
10	39,1	74,9	35,8	5,09	-	7,68	-	2,66	2,0	0,24	-
20	32,3	66,9	34,5	5,25	-	2,50	-	2,70	2,0	0,02	-
30	31,7	66,2	34,6	5,30	-	2,68	-	2,62	2,1	0,02	-
60	31,2	66,5	35,3	5,92	-	3,08	-	2,64	2,1	0,03	-
120	35,0	72,7	37,7	5,82	-	2,92	-	2,62	2,1	0,02	-
180	42,9	83,6	40,8	6,61	447	2,80	49,8	2,70	2,0	0,01	-

TABLA 5.115.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 7628 mg O₂/L (M8) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 19,7 g/L [Cat] = 2,27 g/L [Fe] = 0,783 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 43 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 150% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	1063	1190	127	35	7628	50,00	845	0,303	2,2	19,70	783
2	37,2	87,0	6,23	5,45	-	33,4	-	3,35	2,2	2,11	-
6	32,2	67,8	30,6	5,41	-	3,16	-	3,11	2,2	0,39	-
15	32,1	64,2	32,0	5,05	-	2,17	-	3,11	2,2	0,17	-
20	39,3	64,4	32,3	5,04	-	2,80	-	3,17	2,1	0,21	-
30	35,4	72,0	32,7	5,40	-	3,46	-	3,17	2,1	0,25	-
60	42,5	70,8	35,4	5,71	-	3,42	-	3,23	2,2	0,25	-
120	46,5	79,9	37,4	6,59	-	3,70	-	3,23	2,2	0,27	-
180	80,8	87,2	40,7	6,27	493	3,16	31,9	3,39	2,2	0,23	82,2

TABLA 5.116.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

$\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

DQO = 7628 mg O_2 /L (M8) % H_2O_2 = 7,5 p/v [H_2O_2]_{total} = 19,7 g/L [Cat] = 2,27 g/L [Fe] = 0,783 g/L
 UV: Estándar pH = 3,0 T = 50 °C Agitación = 150 rpm V_{útil reactor} = 500 mL
 Esteq = 150% [Cat]/[H_2O_2] = 0,125

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	$\text{H}_2\text{O}_{2\text{residual}}$ (g/L)	Fe_{total} (mg/L)
0	1063	1190	127,00	35,00	7628	50,00	845	0,303	2,2	19,70	783
2	29,7	61,0	31,3	5,65	-	9,13	-	3,23	2,2	0,64	-
6	25,5	60,5	35,0	4,80	-	2,58	-	3,09	2,1	0,13	-
15	28,9	62,9	34,0	4,71	-	1,95	-	3,09	2,2	0,13	-
20	33,3	66,2	32,8	4,95	-	3,04	-	3,05	2,1	0,15	-
30	35,6	69,3	33,7	5,49	-	-	-	3,17	2,1	0,15	-
60	37,4	72,0	34,6	5,93	-	-	-	3,03	2,2	0,20	-
120	43,5	79,7	36,1	5,65	-	-	-	3,20	2,2	0,11	-
180	65,2	112	47,4	8,71	710	2,52	45,2	-	-	-	82,2

5.3.2.6. Cambio de escala e influencia de la potencia aplicada.

TABLA 5.117a.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.DQO = 16497 mg O₂/L (C1) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 23,9 g/L [Cat] = 1,36 g/L [Fe] = 0,469 g/L

UV: 1 lámpara estándar

pH = 3,0

T = 20 °C

Agitación = 600 rpm

V_{útil reactor} = 6500 mL

Esteq = 100%

[Cat]/[H₂O₂] = 0,058

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	4747	5853	1106	459	16497	135,6	4480	4,99	3,0	23,9	469
1	858	939	81,7	42,1	2572	28,3	113	5,4	2,8	5,657	-
5	967	1038	70,9	44,6	2554	21,6	60,8	5,6	2,7	4,768	-
6	1007	1074	67,4	48,8	2661	21,9	70,3	5,6	2,7	4,942	-
10	950	1018	68,0	48,7	2537	17,2	57,0	5,7	2,7	-	-
15	961	1030	69,4	50,6	2537	17,4	42,9	5,7	2,7	-	-
20	1008	1077	68,6	57,4	2838	15,3	42,45	5,5	2,8	4,789	-
25	1045	1179	135	64,5	2661	13,1	42,0	5,6	2,8	5,857	-
30	984	1045	60,2	42,9	2288	19,1	38,7	5,6	2,7	5,124	-
35	1071	1145	74,4	67,6	2391	11,5	35,4	5,7	2,7	-	-
40	1031	1106	74,5	65,8	2335	9,1	19,4	5,8	2,7	5,278	-
50	1150	1290	141	63,5	2278	10,0	46,6	5,8	2,7	4,673	-
60	1093	1161	67,7	75,3	2320	13,6	20,1	5,8	2,7	4,853	-
80	1114	1181	67,0	82,7	2384	13,8	18,6	5,7	2,7	5,291	-
100	1066	1135	70	80	2324	13,5	50,0	5,8	2,7	4,943	-
120	1017	1089	72,6	77,0	2263	13,2	17,9	5,7	2,7	5,046	52,5

TABLA 5.117b.

ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna*.

t (min)	C (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	100	7,5	36720	4	0	0	4	0	4	0	4
0	50	7,5	18360	4	0	0	4	0	4	0	4
0	50	7,5	18360	4	0	0	4	0	4	0	4
0	25	7,5	9180	4	0	0	4	0	4	0	4
120	100	8,4	2263	5	0	0	5	0	5	0	5
120	100	8,4	2263	6	0	0	6	0	6	0	6

TABLA 5.118.

DEGRADACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LAS ALMAZARAS UTILIZANDO EL SISTEMA

FeCl₃/H₂O₂/UV.

DQO = 16497 mg O₂/L (C1) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 23,9 g/L [Cat] = 1,36 g/L [Fe] = 0,469 g/L
 UV: 2 lámpara estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 6500 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,058

t (min)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	DQO (mg O ₂ /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	EC (mS/cm)	pH	H ₂ O ₂ residual (g/L)	Fe _{total} (mg/L)
0	4747	5853	1106	459	16497	135,6	4480	4,99	3,3	23,9	469
1	419	462	42,3	23,6	1455	14,5	42	6,6	3,5	2,355	-
5	428	474	46,5	23,4	1419	12,1	41,6	5,9	3,4	17,935	-
10	472	554	82,3	29,8	1614	10,2	22,4	6,0	3,4	20,283	-
20	475	529	54,2	30,7	1401	8,3	39,1	5,9	3,3	17,544	-
30	507	564	56,4	36,5	1614	9,5	22,4	5,9	3,3	15,479	-
40	530	578	47,7	40,4	1632	4,7	21	5,9	-	13,702	-
60	553	615	61,8	49,7	2164	6,8	14,2	6,0	3,2	14,181	-
80	585	626	40,9	57,4	1543	8,9	13,21	6,0	3,1	13,136	-
100	607	647	40,0	69,1	1667	8,1	20,3	6,1	3,1	14,459	-
120	574	639	64,8	72,8	1508	7,8	11,7	6,1	3,0	12,544	314

5.4. SEPARACIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO (POST-FOTOOXIDACIÓN)

Una vez finalizada y optimizada la etapa de fotooxidación química de las aguas residuales. Se ha procedido a desarrollar experimentos de foto-oxidación en las mejores condiciones de operación obtenidas utilizando aguas residuales con una DQO de 6 a 8 g O₂/L (principalmente empleando las mezclas M10 y M12).

Las aguas tratadas por la fotooxidación se han utilizado para llevar a cabo la separación líquido-sólido. La post-fotooxidación incluye tres operaciones:

- i. Sedimentación por gravedad o por centrifugación sin ajuste del pH.
- ii. Neutralización a diferentes pH (pH = 6, 7, 8 y 9) y sedimentación por gravedad.
- iii. Neutralización a pH = 6-7 y sedimentación forzada. Utilizando:
 - iii.1. Coagulantes comerciales a diferentes concentraciones (Bentonita: 50, 100, 200, 300, 500 y 1000 mg/L y Esmectita: 3, 6, 50, 100 y 500 mg/L).
 - iii.2. Floculantes comerciales a diferentes concentraciones (Flocudex-CS51: 0,5; 1; 5; 10; 50; 100; 250; 500 mg/L, Nalco 9913: 0,5; 1; 5; 10; 50; 100; 250 y 500 mg/L, Nalco GR-204: 0,025; 0,5; 1,25; 6; 10; 50; 100; 250 y 500 mg/L).
- iv. Filtración en lecho fijo. Se realizaron filtraciones individuales y consecutivas usando lechos contruidos con arena, huesos de aceituna y arena carbono activo al 2% (p/p).

Por otra parte, se han llevado a cabo experimentos en un reactor de 10 L, utilizando una o dos lámparas ultravioleta. En este caso, la carga orgánica de las aguas residuales ha sido de 16.5 g O₂/L (M20). El Flocudex-CS51 ha sido empleado con una concentración de 100 mg/L para la separación de las fases. En este último caso, la filtración realizada se ha llevado a cabo en un lecho fijo formado con arena y el 2% (p/p) de carbono activo.

Finalmente, cabe destacar que para las aguas tratadas se han llevado a cabo en algunos caso ensayos de toxicidad con *D. magna* como se indican en las distintas Tablas.

TABLA 5.119a
SEPARACIÓN DE FASES TRAS LA FOTOOXIDACIÓN
(Sedimentación natural o centrifugación sin modificación del pH)

DQO = 8781 mg O ₂ /L (M10)	%H ₂ O ₂ = 7,5 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 24,0 g/L	[FeCl ₃] = 2,7 g/L	[Fe] = 0,9 g/L
UV: lámpara estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 1000 rpm	V _{útil reactor} = 1500 mL
Esteq = 160%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,127		

Parámetros	Tratamientos de las aguas de almazara		
	Cruda	Oxidada	Oxidación+centrifugación (4000 rpm)
pH	6,39	3	3
Conductividad (mS/cm)	2,76	6,82	3,35
Turbidez (FTU)	3051	171	40
ST (%)	0,27	0,385	0,264
SV (%)	0,21	0,21	0,0895
Cenizas (%)	0,064	0,175	0,175
DQO (mg O ₂ /L)	8781	784	192
TOC (mg/L)	1277	55,2	22,5
TC (mg/L)	1337	57,4	24,1
IC (mg/L)	60	2,16	1,64
NT (mg/L)	32	7,92	1,68
C. fenólicos totales (mg/L)	75,0	4,95	2,72
Hierro total (mg/L)	3,61	31,9	9,79
Sodio (g/L)	0,231	0,477	0,603
Cloruros (mg/L)	127	474	-

TABLA 5.119b.
ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna* ANTES Y DESPUÉS DE LA OXIDACIÓN

t (min)	Concentración (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	100	7,6	8781	5	0	5	0	5	0	5	0
0	100	7,6	8781	5	0	5	0	5	0	5	0
0	100	7,6	8781	5	0	5	0	5	0	5	0
180	100	7,5	784	6	0	3	3	1	5	1	5
180	100	7,5	784	4	0	2	2	0	4	0	4
180	100	7,5	784	6	0	2	4	2	4	2	4

TABLA 5.120a
SEPARACIÓN DE FASES TRAS LA FOTOOXIDACIÓN
(Sedimentación natural o centrifugación sin modificación del pH)

DQO = 6621 mg O ₂ /L (M11)	%H ₂ O ₂ = 7,5 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 18,9 g/L	[FeCl ₃] = 2,08 g/L	[Fe] = 0,715 g/L
UV: lámpara estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 1000 rpm	V _{útil reactor} = 1000 mL
Esteq = 160%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,125		

Parámetros	OMW	
	Cruda	Oxidada
pH	5,35	3,1
Conductividad (mS/cm)	5,35	2,49
Turbidez (FTU)	2057	315
ST (%)	0,32	0,33
Materia Orgánica (%)	0,2	0,2
Cenizas (%)	0,12	0,13
DQO(mg O ₂ /L)	6621	1128
TOC(mg/L)	1753	434
TC(mg/L)	1889	445
IC(mg/L)	136	11,6
NT(mg/L)	39,7	32,2
CFTs (mg/L)	119	40,2
Hierro (mg/L)	29,8	721
Cloruros (mg/L)	503	1785
Sodio (g/L)	0,0126	27,2

TABLA 5.120b.
ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna* ANTES Y DESPUÉS DE LA OXIDACIÓN

t (min)	Concentración (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	100	7,52	6621	3	0	3	0	3	0	3	0
0	100	7,52	6621	3	0	3	0	3	0	3	0
0	80	7,54	4966	3	0	3	0	3	0	3	0
0	80	7,54	4966	5	0	5	0	5	0	5	0
0	80	7,54	4966	4	0	4	0	4	0	4	0
0	50	7,46	3311	3	0	3	0	3	0	3	0
0	50	7,46	3311	6	0	6	0	6	0	6	0
0	50	7,46	3311	4	0	4	0	4	0	4	0
0	25	7,65	1655	6	0	6	0	6	0	6	0
0	25	7,65	1655	4	0	4	0	4	0	4	0
0	25	7,65	1655	4	0	4	0	4	0	4	0
180	100	7,79	1128	5	0	4	1	0	5	0	5
180	100	7,79	1128	5	0	4	1	0	5	0	5
180	80	7,4	902	6	0	6	0	3	3	3	3
180	80	7,4	902	5	0	5	0	2	3	2	3
180	80	7,4	902	4	0	3	1	2	2	2	2
180	50	7,4	564	5	0	5	0	2	3	2	3
180	50	7,4	564	5	0	5	0	4	1	4	1
180	50	7,4	564	5	0	5	0	5	0	5	0
180	25	7,4	282	5	0	5	0	3	2	3	2
180	25	7,4	282	5	0	5	0	4	1	5	0
180	25	7,4	282	4	0	4	0	4	0	4	0

TABLA 5.121a
SEPARACIÓN DE FASES TRAS LA FOTOOXIDACIÓN
(Sedimentación natural o centrifugación sin modificación del pH)

DQO = 7983 mg O ₂ /L (M12)	%H ₂ O ₂ = 7,5 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 22,1 g/L	[FeCl ₃] = 2,49 g/L	[Fe] = 0,857 g/L
UV: lámpara estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 1000 rpm	V _{útil reactor} = 1000 mL
Esteq = 160%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,125		

Parámetros	OMW	
	Cruda	Oxidada
pH	5,18	2,2
Conductividad (mS/cm)	0,951	2,66
Turbidez (FTU)	1322	372
ST (%)	0,46	0,38
Materia Orgánica (%)	0,31	0,16
Cenizas (%)	0,15	0,22
DQO(mg O ₂ /L)	7983	1377
TOC(mg/L)	1274	501
TC(mg/L)	1449	518
IC(mg/L)	176	16,4
NT(mg/L)	63,8	49,3
CFTs (mg/L)	96,0	36,5
Hierro (mg/L)	17,8	863
Cloruros (mg/L)	203	1850
Sodio (g/L)	6·10 ⁻⁶	-

TABLA 5.121b.
ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna* ANTES Y DESPUÉS DE LA OXIDACIÓN

t (min)	Concentración (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0	100	7,6	7983	5	0	3	2	3	2	3	2
0	100	7,6	7983	5	0	3	2	3	2	3	2
180	100	7,4	1377	5	0	0	5	0	5	0	5
180	100	7,4	1377	5	0	0	5	0	5	0	5
180	100	7,4	1377	5	0	0	5	0	5	0	5

TABLA 5.122
SEPARACIÓN DE FASES TRAS LA FOTOOXIDACIÓN
 (Sedimentación natural o centrifugación sin modificación del pH)

DQO = 16497 mg O₂/L (M20) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 24 g/L [FeCl₃] = 1,37 g/L [Fe] = 0,477 g/L
 UV: lámpara estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 600 rpm V_{útil reactor} = 6500 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,06

Parámetros	Cruda	Oxidada en el reactor de 10 L	
		Nº. de lámparas UV	
		1	2
pH	5,1	2,7	3,0
Conductividad (mS/cm)	-	5,7	6,1
Turbidez (FTU)	4480	36	20,2
DQO (mg O ₂ /L)	16497	2263	1508
TOC (mg/L)	4747	1017	574
TC (mg/L)	5853	1089	639
IC(mg/L)	1106	72,6	64,8
NT (mg/L)	459	77,0	72,8
CFTs (mg/L)	136	13,2	7,8
Hierro (mg/L)	-	52,5	314
Cloruros (mg/L)	-	1375	1407

TABLA 5.123a
NEUTRALIZACIÓN Y SEPARACIÓN DE FASES A DIFERENTES pH TRAS LA FOTOOXIDACIÓN
(Sedimentación natural)

DQO = 8781 mg O ₂ /L (M10)	%H ₂ O ₂ = 7,5 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 24,0 g/L	[FeCl ₃] = 2,57 g/L	[Fe] = 0,855 g/L
UV: lámpara estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 1000 rpm	V _{útil reactor} = 1500 mL
Esteq = 100%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,125	DQO OMW tratada = 2459 mg O ₂ /L	

Volumen sedimentado (mL)	Tiempo de sedimentación (min)			
	pH de OMW tratada			
	6	7	8,1	9
1000	0	0,00	0,00	0,00
950	1,58	1,40	-	1,00
900	1,92	2,52	3,32	1,32
850	3,38	3,82	3,97	2,22
800	5,10	4,77	5,22	3,23
750	7,43	6,27	6,77	4,20
700	10,1	7,50	8,25	5,38
650	13,1	9,42	10,2	-
600	17,7	12,5	12,9	6,70
550	22,9	16,5	15,9	10,0
500	30,5	24,4	22,3	12,5
450	-	35,1	33,9	15,4
400	40,47	51,3	53,3	21,8
350	74,68	77,2	73,1	31,0
300	127	122	118	49,6
250	164	-	-	-
V _{max} (mL)	150	160-170	160-170	160-170

TABLA 5.123b.
CALIDAD DEL AGUA FINAL TRATADA (OXIDADA, NEUTRALIZADA Y SEDIMENTADA)

Parámetros	pH de OMW tratada			
	6	7	8	9
pH	-	6,30	7,63	7,04
EC (mS/cm)	2,25	2,24	2,29	2,24
Turbidez (FTU)	1,21	2,14	0,41	5,2
ST (%)	1,69	1,71	1,43	1,61
Materia Orgánica (%)	0,70	3,73	0,54	2,85
Cenizas (%)	0,99	4,69	0,89	3,76
DQO (mg O ₂ /mL)	131	149	163	209
CFTs (mg/L)	0,11	0,14	0,062	0,22
TOC (mg/L)	18,9	22,4	23,8	24,9
TC (mg/L)	23,7	27,9	29,9	31,3
IC (mg/L)	4,79	5,58	6,12	6,42
NT (mg/L)	4,69	4,65	4,83	4,78
Hierro (mg/L)	0,38	0,27	0,431	1,03
Sodio (g/L)	1,32	1,70	2,34	2,05
Cloruros (mg/L)	473	487	419	424

TABLA 5.123c.
 ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna* PARA EL AGUA ANTES Y DESPUÉS DE LA
 NEUTRALIZACIÓN (pH = 8)

t (min)	Concentración (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvi l	Inmóvil	Móvi l	Inmóvil	Móvi l	Inmóvil	Móvi l	Inmóvil
0	100	7,8	784	6	0	5	0	6	0	6	0
0	100	7,8	784	5	0	4	1	4	1	3	2
0	100	7,8	784	5	0	5	0	5	0	5	0
118	100	8,1	163	5	0	5	0	5	0	5	0
118	100	8,1	163	5	0	5	0	5	0	5	0
118	100	8,1	163	163	0	5	0	5	0	5	0

TABLA 5.124a
NEUTRALIZACIÓN Y SEPARACIÓN DE FASES POR COAGULACIÓN A DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE BENTONITA TRAS LA FOTOOXIDACIÓN
(Floculación a pH = 6)

DQO = 8781 mg O ₂ /L (M10)	%H ₂ O ₂ = 7,5 p/v	[H ₂ O ₂] _{total} = 24,0 g/L	[FeCl ₃] = 2,57 g/L	[Fe] = 0,855 g/L
UV: lámpara estándar	pH = 3,0	T = 20 °C	Agitación = 1000 rpm	V _{útil reactor} = 1500 mL
Esteq = 100%		[Cat]/[H ₂ O ₂] = 0,125	DQO OMW tratada = 2459 mg O ₂ /L	

Volumen sedimentado (mL)	Tiempo de sedimentación (min)					
	Concentración de Bentonita (mg/L)					
	50	100	200	300	500	1000
1000	0	0	0	0	0	0
950	0,77	1,08	-	-	1,22	-
900	1,28	2,65	-	-	2,10	2,30
850	-	3,5	1,73	1,37	3,03	4,22
800	2,25	4,32	2,5	2,58	4,07	6,28
750	2,83	-	-	-	5,20	8,60
700	-	6,08	4,02	4	6,77	11,5
650	4,33	7,55	4,68	5,05	8,65	14,7
600	5,32	9,5	5,82	6,57	10,5	18,1
550	6,62	-	7,32	8,62	13,5	23,3
500	8,37	15,8	9,78	11,5	17,9	32,4
450	11,1	21,6	12,5	17,4	26,5	43,2
400	16,3	30,8	16,7	25,0	39,3	67
350	20,8	47,1	24,2	39,6	60,5	119
300	31,9	-	41,2	60	100	170
250	62,6	-	119	120	211	-
V _{max} (mL)	>150	>150	>150	>150	>150	>150

TABLA 5.124b.
CALIDAD DEL AGUA FINAL TRATADA (OXIDADA, NEUTRALIZADA Y COAGULADA)

Parámetros	Concentración de Bentonita (mg/L)				
	50	100	200	300	500
pH	6,66	5,21	5,94	4,87	6
EC (mS/cm)	2,43	2,41	2,38	2,47	2,41
Turbidez (FTU)	2,41	2,24	1,63	4,54	2,47
ST (%)	2,49	2,49	2,71	2,83	1,96
Materia Orgánica (%)	0,92	1,03	1,12	1,12	0,74
Cenizas (%)	1,57	1,46	1,58	1,71	1,21
DQO (mg O ₂ /ml)	24,2	9,04	12,1	30,2	54,4
CFTs (mg/L)	0,34	0,39	0,17	0,29	0,41
TOC (mg/L)	7,71	6,62	7,01	6,90	18,8
TC (mg/L)	9,61	8,38	8,02	8,33	23,7
IC (mg/L)	1,90	1,76	1,01	1,44	4,91
NT (mg/L)	4,20	4,45	3,65	3,87	4,60
Hierro (mg/L)	2,19	3,95	1,87	5,35	11,3
Sodio (mg/L)	2159	221	2937	1096	2691
Cloruros (mg/L)	3875	481	2181	474	462

TABLA 5.125a
 NEUTRALIZACIÓN Y SEPARACIÓN DE FASES POR COAGULACIÓN A DIFERENTES
 CONCENTRACIONES DE ESMECTITA TRAS LA FOTOOXIDACIÓN
 (Floculación a pH = 6)

DQO = 6621 mg O₂/L (M11) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 24,0 g/L [FeCl₃] = 2,57 g/L [Fe] = 0,855 g/L
 UV: lámpara estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 1000 rpm V_{útil reactor} = 1500 mL
 Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125 DQO OMW tratada = 1128

Volumen sedimentado (mL)	Tiempo de sedimentación (min)				
	Concentración de Esmectita (mg/L)				
	3	6	50	100	500
1000	0	0	0	0	0
950	2,38	2,38	3,87	4,35	4,35
900	3,80	3,68	8,63	8,98	7,15
850	4,95	4,77	13,8	13,5	9,15
800	6,33	6,12	17,8	16,5	11,4
750	8,00	7,67	21,0	19,0	13,4
700	9,80	9,37	26,3	21,9	15,9
650	12,0	11,7	31,3	26,4	22,8
600	14,4	13,7	37,5	-	27,5
550	17,6	17,4	43,6	-	33,3
500	21,5	20,1	53,6	42,6	42,7
450	26,9	25,0	72,5	54,2	59,9
400	34,5	33,1	-	-	-
360	-	-	-	90,0	-
350	52,8	46,0	114	94,0	99,9
340	-	-	120	-	-
315	-	-	-	-	149
300	120	60,0	-	122	-
290	-	-	-	-	-
260	331	322	-	-	-
V _{max} (ml)	150	150	155	>155	160

TABLA 5.125b.
 CALIDAD DEL AGUA FINAL TRATADA (OXIDADA, NEUTRALIZADA Y COAGULADA)

Parámetros	Concentración Esmectita (mg/L)				
	3	6	50	100	500
pH	5,61	5,57	5,11	5,03	5,31
EC (mS/cm)	5,61	5,57	2,84	2,66	2,64
Turbidez (FTU)	128	139	113	101	117
ST (%)	1,63	1,76	2,33	2,44	1,93
Materia Orgánica (%)	0,62	0,67	0,81	0,86	0,60
Cenizas (%)	1,01	1,09	1,52	1,56	1,33
DQO (mg O ₂ /ml)	897,6	851,5	862,1	869,2	918,0
CFTs (mg/L)	1,49	1,22	1,59	1,37	1,26
TOC (mg/L)	294,7	293,3	205,5	207,4	205,3
TC (mg/L)	301,8	300,4	208,2	209,8	216,8
IC (mg/L)	7,10	7,09	2,71	2,40	11,50
NT (mg/L)	14,1	13,7	12,7	12,3	12,1
Hierro (mg/L)	254,3	216,0	48,6	74,6	90,8
Sodio (mg/L)	0,372	0,193	-	0,740	0,656
Cloruros (mg/L)	1712	1482	1939	4428	1788

TABLA 5.126a
NEUTRALIZACIÓN Y SEPARACIÓN DE FASES POR FLOCULACIÓN A DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE FLOCUDEx CS-51 TRAS LA FOTOOXIDACIÓN
(Floculación a pH = 6)

DQO = 8781 mg O₂/L (M10) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 24,0 g/L [FeCl₃] = 2,57 g/L [Fe] = 0,855 g/L
UV: lámpara estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 1000 rpm V_{útil reactor} = 1500 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125 DQO OMW tratada = 2459 mg O₂/L

Volumen floculado (mL)	Tiempo de floculación (min)									
	Flocudex FCS-51(mg/L)								100*	100**
	0,5	1	5	10	50	1 00	250	500		
1000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0
950	1,97	0,92	1,08	1,30	0,27	0,30	0,47	0,45	-	-
900	3,35	2,58	2,20	2,07	0,55	-	0,83	-	-	-
850	4,97	-	3,42	2,93	0,80	1,18	1,00	0,95	-	-
800	6,45	7,32	4,83	3,88	1,18	1,78	1,30	1,28	0,08	-
750	8,68	9,95	6,65	5,27	1,58	2,47	1,75	1,73	-	1,00
700	11,6	13,0	9,52	7,05	2,00	0,00	2,37	-	-	-
650	15,5	17,0	11,8	9,62	2,65	4,32	3,30	3,10	-	-
600	20,8	22,3	-	13,2	3,65	5,67	4,40	3,98	-	1,25
550	27,4	29,5	19,2	18,5	5,23	-	5,65	5,42	-	-
500	37,9	40,1	24,8	-	7,18	11,1	7,83	7,17	11,1	1,75
450	54,8	48,8	31,6	-	10,1	14,2	10,3	10,4	-	-
400	78,2	63,4	40,1	49,15	15,8	20,6	15,3	14,3	22,15	2,48
350	116	96,2	55,8	59,0	24,6	29,3	20,8	20,9	31,15	-
300	-	144	87,8	95,0	39,8	48,8	38,0	40,7	55,1	-
270	-	-	-	-	86,00	-	60	-	77	-
250	-	-	-	-	-	-	-	-	150	-
200	-	-	-	-	-	120	-	-	-	2,98
180	-	-	-	-	-	-	120	-	-	-
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29
V _{max} (ml)	>150	>150	>150	>150	200	200	>150	>150	200-250	275

*ARA con una DQO = 16497 mg O₂/L (M20) ajustada pH = 7 y floculada tras el tratamiento por foto-Fenton en reactor 10L con una lámpara UV.

** ARA con una DQO = 16497 mg O₂/L (M20) ajustada pH = 7 y floculada tras el tratamiento por foto-Fenton en reactor 10L con dos lámparas UV.

TABLA 5.126b.
CALIDAD DEL AGUA FINAL TRATADA (OXIDADA, NEUTRALIZADA Y FLOCULADA)

Parámetros	Concentración Floccudex CS-51 (mg/L)											
	Reactores de 1 L ¹								Reactores de 10 L ²			
	0,5	1	5	10	50	100	250	500	100*	100**	100***	100****
pH	6	6	6	6	5,6	5,82	6,06	6,48	7,6	7,0	7,5	7,2
EC (mS/cm)	2,44	2,48	2,3	2,18	2,48	2,36	2,46	2,51	8,3	7,9	8,3	7,0
Turbidez (FTU)	3,9	2,61	2,18	2,54	5,5	2,43	0,97	0,96	37,8	8,97	9,7	8,03
ST (%)	2,31	2,21	2,13	2,82	2,17	2,58	1,83	2,14	-	-	-	-
MO (%)	0,95	0,98	0,89	1,14	0,87	1,08	0,67	0,77	-	-	-	-
Cenizas (%)	1,36	1,23	1,24	1,68	1,30	1,50	1,15	1,37	-	-	-	-
DQO (mg O ₂ /ml)	117	86,2	78,6	33,24	63,5	60,5	60,5	63,5	1987	1286	1256	908
CFTs (mg/L)	0,45	0,21	0,37	0,15	0,49	0,36	0,40	0,36	2,7	1,4	1,4	1,2
TOC (mg/L)	21,9	18,3	17,9	15,9	15,4	14,0	11,3	11,5	1003	564	185	352
TC (mg/L)	23,9	22,7	22,4	20,6	19,6	27,9	13,0	14,9	1353	716	284	432
IC (mg/L)	1,96	4,35	4,59	4,70	4,19	3,89	1,70	3,39	350	153	98,7	80,4
NT (mg/L)	5,22	4,85	4,36	4,21	5,80	5,01	4,40	4,93	536	245	83,8	177
Hierro (mg/L)	8,44	8,27	7,88	2,00	3,55	4,32	3,89	0,97	2,5	6,4	5,4	6,1
Sodio (mg/L)	3447	2239	1998	5212	1432	3372	2134	2986	-	-	-	-
Cloruros (mg/L)	470	465	443	469	419	-	-	-	1469	2034	1581	1809

Aguas residuales usadas:

¹ARA con una DQO = 8781 mg O₂/L (M10).

²ARA con una DQO = 16497 mg O₂/L (M20).

Tratamientos:

* Fotofenton (1 lámpara UV) + Ajuste pH = 7 + Flocculación (100 mg/L)

** Fotofenton (2 lámpara UV) + Ajuste pH = 7 + Flocculación (100 mg/L)

*** Fotofenton (1 lámpara UV) + Sedimentación natural + Ajuste pH = 7 + Flocculación (100 mg/L)

**** Fotofenton (2 lámpara UV) + Flocculación (100 mg/L) + Ajuste a pH = 7

TABLA 5.127a
NEUTRALIZACIÓN Y SEPARACIÓN DE FASES POR FLOCULACIÓN A DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE NALCO 9913 TRAS LA FOTOOXIDACIÓN
(Floculación a pH = 6)

DQO = 6621 mg O₂/L (M11) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 24,0 g/L [FeCl₃] = 2,57 g/L [Fe] = 0,855 g/L
UV: lámpara estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 1000 rpm V_{útil reactor} = 1500 mL
Esteq = 100% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125 DQO OMW tratada = 1128 mg O₂/L

Volumen floculado (mL)	Tiempo de floculación (min)							
	Nalco 9913 (mg/L)							
	0,5	1	5	10	50	1 00	250	500
1000	0	0	0	0	0	0	0	0
950	1,50	2,35	0,95	-	-	-	-	-
900	3,07	3,58	-	-	-	-	-	-
850	4,50	4,77	1,95	-	-	-	-	-
800	6,00	6,00	-	-	-	-	-	-
750	7,75	7,47	3,12	-	-	-	-	-
700	9,90	9,23	-	-	-	-	-	-
650	12,5	11,5	-	0,63	-	-	-	-
600	15,7	14,2	-	0,80	-	-	-	-
550	19,8	17,5	6,65	1,03	-	-	-	-
500	26,0	23,0	8,50	1,38	-	-	0,12	-
450	34,3	29,8	11,5	1,88	-	-	-	-
400	46,6	39,0	15,0	2,77	-	-	0,28	-
350	60,7	-	21,5	4,02	-	-	-	1,00
325	-	60,5	-	6,80	-	-	-	-
300	93,0	76,3	-	11,3	0,52	-	1,07	-
270	132	122	-	28,8	-	-	-	-
250	-	-	51,1	-	1,93	1,23	9,97	8,00
200	-	-	108	-	12,3	14,0	62,7	108
V _{max} (ml)	210	200	150	-	150	150	150	-

TABLA 5.127b.
CALIDAD DEL AGUA FINAL TRATADA (OXIDADA, NEUTRALIZADA Y FLOCULADA)

Parámetros	Concentración Nalco 9913 (mg/L)							
	0,5	1	5	10	50	1 00	250	500
pH	5,27	5,06	5,01	4,87	5,35	5,22	5,3	5,35
EC (mS/cm)	2,65	2,64	2,27	2,45	2,58	2,27	2,24	2,23
Turbidez (FTU)	228,5	168	228,5	168	91	557	211	348
ST (%)	1,89	0,93	2,58	2,30	2,10	1,57	2,83	0,65
Materia Orgánica (%)	0,65	0,27	1,16	0,92	-	0,65	1,16	-
Cenizas (%)	1,24	0,66	1,42	1,38	-	0,92	1,67	-
DQO (mg O ₂ /ml)	943	926	766	833	819	808	1064	1135
CFTs (mg/L)	0,93	0,99	7,27	8,36	10,1	8,25	11,1	12,9
TOC (mg/L)	191	196	180	169	203	220	261	338
TC (mg/L)	193	198	185	174	207	223	265	4,41
IC (mg/L)	2,00	2,00	5,00	5,00	4,00	3,00	4,00	65,7
NT (mg/L)	12,8	13,0	12,3	11,7	11,9	16,0	34,2	334
Hierro (mg/L)	65,7	71,0	155	210	201	253	138	143
Sodio (mg/L)	-	930	-	1100	-	-	1990	640
Cloruros (mg/L)	1763	1825	1434	1375	1846	1492	1224	1090

TABLA 5.128a
NEUTRALIZACIÓN Y SEPARACIÓN DE FASES POR FLOCULACIÓN A DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE NALCO GR-204 TRAS LA FOTOOXIDACIÓN
(Floculación a pH = 6)

DQO = 7983 mg O₂/L (M12) %H₂O₂ = 7,5 p/v [H₂O₂]_{total} = 22,1 g/L [FeCl₃] = 2,49 g/L [Fe] = 0,857 g/L
UV: lámpara estándar pH = 3,0 T = 20 °C Agitación = 1000 rpm V_{útil reactor} = 1000 mL
Esteq = 160% [Cat]/[H₂O₂] = 0,125 DQO OMW tratada = 1377 mg O₂/L

Volumen floculado (mL)	Tiempo de floculación (min)								
	Nalco GR-204 (mg/L)								
	0,025	0,5	1,25	6	10	50	100	250	500
1000	0	0	0	0	0	0	0	0	0
950	2,87	3,60	2,90	2,75	2,00	1,30	-	-	0,47
900	-	5,18	4,35	3,38	3,88	2,05	0,12	0,05	0,65
850	-	7,33	5,40	5,00	5,18	2,95	-	-	0,88
800	5,90	-	7,70	6,52	6,62	3,58	0,27	-	1,17
750	-	11,8	10,3	8,92	12,0	4,65	-	-	1,40
700	8,53	-	12,3	10,8	15,5	6,03	0,35	0,15	1,68
650	-	-	15,0	13,5	-	7,42	0,43	-	2,05
600	-	-	19,0	16,5	-	-	0,6	0,25	2,5
550	-	-	23,0	19,5	19,0	-	0,77	-	2,98
500	14,0	-	29,0	24,5	24,0	14,0	0,97	0,42	3,70
460	-	40,0	-	-	-	-	-	-	4,58
450	26,9	45,0	36,0	31,5	32	19	1,4	-	6
400	36,6	64,0	48,0	42,5	44,0	27,5	2,07	0,92	-
350	54,2	81,0	68,0	62,5	61,0	41,0	3,05	1,82	-
320	-	111	-	-	-	-	-	-	-
300	85,9	-	115	95,5	96	-	5,3	5,68	19,0
280	-	-	-	-	-	68	14,9	-	-
250	-	-	173	163	-	120	-	23,9	-
200	120	120	-	-	120	-	75,0	62,0	36,0
180	-	-	-	-	-	-	120	120	56,0
160	-	-	-	-	-	-	-	-	101
V _{max} (ml)	210	200	185	180	180	180	180	180	150

TABLA 5.128b.
CALIDAD DEL AGUA FINAL TRATADA (OXIDADA, NEUTRALIZADA Y FLOCULADA)

Parámetros	Concentración Nalco GR-204 (mg/L)								
	0,025	0,5	1,25	6	10	50	100	250	500
pH	4,97	5,16	5,33	5,4	5,42	5,4	5,62	5,74	5,25
EC (mS/cm)	1,04	2,15	2,10	2,13	2,19	2,10	2,43	2,40	1,96
Turbidez (FTU)	203	103	105	55,7	105	77,5	243	223	100
ST (%)	1,79	1,71	2,30	1,79	1,38	1,96	1,81	1,68	2,18
Materia Orgánica (%)	0,75	0,66	-	-	0,53	0,76	0,70	0,63	0,95
Cenizas (%)	1,04	1,05	-	-	0,85	1,20	1,11	1,05	1,23
DQO (mg O ₂ /ml)	873	937	596	639	564	617	862	880	724
CFTs (mg/L)	2,04	1,56	1,57	1,27	3,72	3,36	4,8	4,6	1,1
TOC (mg/L)	241	273	292	296	283	287	374	368	322
TC (mg/L)	247	277	297	301	290	292	379	374	326
IC (mg/L)	6,03	4,74	5,56	5,44	6,64	5,74	5,24	5,77	4,69
NT (mg/L)	15,3	12,5	13,5	14,0	13,8	13,9	20,2	21,2	23,0
Hierro (mg/L)	321	329	55	59	159	107	147	151	154
Sodio (mg/L)	513	-	722	5700	-	-	-	-	-
Cloruros (mg/L)	1286	0	1649	1716	1854	1529	1752	1589	1754

TABLA 5.129a
PRIMERA FILTRACIÓN DEL AGUA TRATADA EN LECHO FIJO AL FINAL DEL PROCESO
(Floculación a pH = 6)

Origen del agua residual: M11 y M12			Relleno del lecho: Arena			Volumen del agua filtrada: 12 (L)							
Altura del lecho: 75 cm			Peso del lecho: 4,5 (kg)			Diámetro del lecho: 7,5 cm			Carbono activado: 0 kg				
T (min)	pH	EC (mS/cm)	Turbidez (FTU)	DQO (mg O ₂ /L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	CFTs (mg/L)	Cloruros (mg/L)	Hierro (mg /L)	Sulfatos (mg/L)	Sodio (mg/L)
0 (F ₀)*	5,2	2,53	694	795	273	279	5,63	16,5	7,266	1828	143	67,5	35,0
1	7,3	0,254	34,0	82	36	37	1,39	1,0	0,796	16	2,63	-	-
5	6,2	2,36	3,86	617	209	214	5,44	10,2	0,181	827	-	-	-
10	5,2	2,55	1,07	681	236	236	0,70	14,0	0,171	806	14,2	-	-
15	5,2	2,54	0,39	770	241	241	0,68	14,3	0,191	906	-	-	-
20	5,1	2,6	4,63	738	236	237	0,84	14,6	0,230	937	19,7	-	-
25	5,0	2,53	6,32	710	243	244	0,78	15,1	0,240	1823	-	-	-
30	5,1	2,56	2,55	632	244	245	0,54	15,3	0,548	794	-	-	-
35	5,0	2,52	0,67	674	241	242	0,86	15,1	0,459	772	-	-	-
40	5,0	2,53	1,66	777	245	245	0,65	15,3	0,151	842	23,1	-	-
45	5,1	2,58	1,8	713	248	249	0,59	15,7	0,111	866	-	-	-
50	5,0	2,58	1,5	685	250	252	1,16	15,6	0,181	1050	-	-	-
55	5,1	2,63	0,1	663	251	252	0,52	15,6	0,171	1460	-	-	-
60	5,1	2,59	0,72	720	248	249	0,55	15,3	0,221	1052	28,4	-	-
80	5,1	2,59	1,84	706	249	250	0,73	15,6	0,201	724	24,7	-	-
100	5,1	2,62	0,45	685	249	250	0,69	15,2	0,250	861	23,3	-	-
120	5,0	2,59	0,84	791	253	254	0,49	15,6	0,270	827	-	-	-
140	5,0	2,61	0	720	254	255	0,45	15,8	0,270	1074	34,1	-	-
160 (F ₁)**	4,9	2,6	0	724	259	260	0,49	15,9	0,240	489	32,1	-	-
F _{1R} ***	5,1	2,54	81,3	713	205	207	2,11	14,2	1,977	2508	45,8	69,1	1,29

*F₀: Mezcla de aguas residuales de M11 y M12 oxidadas, neutralizada a pH = 6 y floculadas con diferentes floculantes.

**F₁: Agua final tratada tras 160 min de filtración.

***F_{1R}: Mezcla de agua final tratada tras 160 min de filtración con 3L de agua floculada sin filtrar.

TABLA 5.129b.

ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna* ANTES Y DESPUÉS DE LA PRIMERA FILTRACIÓN

t (min)	Concentración (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0(F ₀)	100	7,5	795	4	0	4	0	3	1	1	3
0	100	7,5	795	5	0	5	0	5	0	2	3
0	100	7,5	795	8	0	8	0	7	1	5	2
0	75	8,5	596	5	0	5	0	5	0	5	0
0	75	8,5	596	5	0	5	0	5	0	5	0
0	75	8,5	596	3	0	3	0	3	0	3	0
0	50	7,9	397	4	0	4	0	4	0	4	0
0	50	7,9	397	4	0	4	0	4	0	4	0
0	50	7,9	397	5	0	5	0	5	0	4	0
0	25	7,5	199	4	0	4	0	4	0	4	0
0	25	7,5	199	4	0	4	0	4	0	4	0
0	25	7,5	199	5	0	5	0	5	0	4	0
180(F ₁)	100	7,5	724	4	0	4	0	3	1	1	3
180	100	7,5	724	5	0	5	0	5	0	2	3
180	100	7,5	724	8	0	8	0	7	1	5	2
180	75	7,5	543	4	0	4	0	4	0	3	1
180	75	7,5	543	4	0	4	0	4	0	4	0
180	75	7,5	543	3	0	3	0	3	0	3	0
180	50	7,5	362	7	0	7	0	7	0	7	0
180	50	7,5	362	7	0	7	0	7	0	7	0
180	50	7,5	362	7	0	7	0	7	0	7	0
180	25	7,5	181	4	0	4	0	4	0	4	0
180	25	7,5	181	4	0	4	0	4	0	4	0
180	25	7,5	181	4	0	4	0	4	0	4	0

TABLA 5.130a
SEGUNDA FILTRACIÓN DEL AGUA TRATADA EN LECHO FIJO AL FINAL DEL PROCESO
(Floculación a pH = 6)

Origen del agua: F1R Relleno del lecho: Arena Volumen del agua filtrada: 15 (L)
Altura del lecho: 75 cm Peso del lecho: 4,5 (kg) Diámetro del lecho: 7,5 cm Carbono activado: 0 kg

t (min)	pH	EC (mS/cm)	Turbidez (FTU)	DQO (mg O ₂ /L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	CFTs (mg/L)	Cloruros (mg/L)	Hierro (mg /L)	Sulfatos (mg/L)	Sodio (mg/L)
0	5,1	2,54	81,3	713	205	207	2,11	14,2	1,98	2507	45,76	69,1	1,29
180 (F ₂)	5,2	6,05	0,31	588	206	207	0,90	13,8	0,21	423	3,13	34,8	1,70

TABLA 5.130b.
ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna* PARA EL AGUA FINAL DE LA SEGUNDA FILTRACIÓN

t (min)	Concentración (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0(F ₂)	100	7,5	713	4	0	4	0	3	1	1	3
0	100	7,5	713	5	0	5	0	5	0	2	3
0	100	7,5	713	5	0	5	0	5	1	5	2
0	75	7,4	535	4	0	4	0	4	0	4	0
0	75	7,4	535	5	0	4	0	4	0	3	2
0	50	7,4	356	4	0	4	0	4	0	4	0
0	50	7,4	356	6	0	4	0	4	0	5	1
0	50	7,4	356	3	0	4	0	4	0	3	0
0	25	7,4	178	4	0	4	0	4	0	4	0
0	25	7,4	178	4	0	4	0	4	0	4	0
0	25	7,4	178	4	0	4	0	4	0	3	1

TABLA 5.131

TERCERA FILTRACIÓN DEL AGUA TRATADA EN LECHO FIJO AL FINAL DEL PROCESO

(Floculación a pH = 6)

Origen del agua: F2

Relleno del lecho: Arena con el 2% de carbon activado

Volumen del agua filtrada: 15 (L)

Altura del lecho: 75 cm

Peso del lecho: 4,5 (kg) Diámetro del lecho: 7,5 cm

Carbono activado: 0,225 kg

t (min)	pH	EC (mS/cm)	Turbidez (FTU)	DQO (mg O ₂ /L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	CFTs (mg/L)	Cloruros (mg/L)	Hierro (mg /L)	Sulfatos (mg/L)	Sodio (mg/L)
0	5,2	6,05	0,31	588	206	207	0,90	13,80	0,21	423	3,13	34,8	1,70
5	7,7	0,283	1,03	10,6	6,12	21,3	15,2	0,49	-	-	0,000	-	-
15	7,0	5,54	2,67	-	121	134	13,0	3,82	-	-	-	-	-
25	7,2	5,54	3,52	408	142	153	11,5	6,44	0,08	-	0,030	-	-
35	7,1	6,02	2,82	-	145	156	10,7	6,88	0,18	-	-	-	-
45	7,1	6,01	2,22	-	146	156	10,8	7,57	-	-	-	-	-
55	6,9	6,02	1,51	468	145	154	8,99	8,48	0,04	-	0,009	-	-
95	6,0	6,07	0,5	-	157	164	7,04	10,08	-	-	-	-	-
120	5,8	6,03	0,33	475	160	166	5,18	10,09	0,61	-	0,895	-	-
F3*	7,0	6,04	0,66	451	142	150	7,85	8,05	0,13	221	0,247	4,67	1,50

*F3: Agua final tratada tras 120 min de filtración y decantada.

TABLA 5.132a
PRIMERA FILTRACIÓN DEL AGUA TRATADA EN LECHOS FIJOS EN SERIE AL FINAL DEL PROCESO
(COAGULACIÓN CON BENTONITA 100 mg/L a pH = 6)

Origen del agua: M12 Relleno del lecho: Arena Volumen del agua filtrada: 9 (L)
Altura del lecho: 75 cm Peso del lecho: 4,5 (kg) Diámetro del lecho: 7,5 cm Carbono activado: 0 kg

t (min)	pH	EC (mS/cm)	Turbidez (FTU)	DQO (mg O ₂ /L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	CFTs (mg/L)	Cloruros (mg/L)	Hierro (mg /L)	Sulfatos (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)
0 (P ₀)	5,23	6,38	474	1217	171	173	2,07	15,4	40,6	2012	83,5	61,8	70,1
0,1	5,57	1,59	7,5	153	34	51	17,0	1,66	0,478	-	-	-	-
1	6,74	6,09	0,77	1746	154	163	8,80	11,0	0,558	-	-	-	-
5	5,57	6,27	25,4	926	165	167	2,49	13,3	2,37	787	-	-	-
10	5,41	6,31	19,6	461	185	189	3,48	13,7	-	-	-	-	-
15	5,37	6,3	11,8	667	166	169	2,86	14,2	1,74	841	-	-	-
20	5,36	6,29	7,92	-	168	172	3,38	14,0	-	-	-	-	-
25	5,34	6,36	3,61	507	165	168	3,06	14,5	1,55	832	16,7	-	-
30	5,27	6,44	4,5	-	162	165	2,89	14,3	-	-	-	-	-
35	5,3	6,34	2,02	458	163	165	2,29	14,5	1,12	756	14,6	-	-
40	5,32	6,29	2,83	-	166	169	2,59	14,8	-	-	-	-	-
45	5,3	6,39	5,85	458	164	166	2,15	14,7	1,04	904	-	-	-
50	5,23	6,42	3,36	518	168	171	2,29	14,6	1,20	-	-	-	-
60	5,24	6,4	4,18	490	169	171	2,06	14,9	1,25	1888	-	-	-
80 (P ₁)	5,23	6,34	4,05	517	157	159	2,40	13,8	1,98	2074	4,57	69,1	1,29

TABLA 5.132b.
ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna* ANTES Y DESPUÉS DE LA PRIMERA FILTRACIÓN

t (min)	Concentración (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0(P ₀)	100	7,5	1217	4	0	4	0	3	1	1	3
0	100	7,5	1217	5	0	5	0	5	0	2	3
0	100	7,5	1217	8	0	8	0	7	1	5	2
0	75	8,01	913	5	0	5	0	5	0	3	2
0	75	8,01	913	5	0	5	0	5	0	5	0
0	75	8,01	913	3	0	3	0	3	0	3	0
0	50	7,89	609	4	0	4	0	4	0	4	0
0	50	7,89	609	4	0	4	0	4	0	4	0
0	50	7,89	609	5	0	5	0	5	0	4	1
0	25	7,49	304	4	0	4	0	4	0	4	0
0	25	7,49	304	4	0	4	0	4	0	4	0
0	25	7,49	304	5	0	5	0	5	0	4	1
80(P1*)	100	7,33	517	4	0	4	0	4	0	4	0
80(P1*)	100	7,33	517	5	0	5	0	5	0	5	0
80(P1*)	100	7,33	517	4	0	4	0	4	0	4	0

TABLA 5.133a

SEGUNDA FILTRACIÓN DEL AGUA TRATADA EN LECHOS FIJOS EN SERIE DE AL FINAL DEL PROCESO
(COAGULACIÓN CON BENTONITA 100 mg/L a pH = 6)

Origen del agua: P1R Relleno del lecho: hueso de aceitunas Volumen del agua filtrada: 8 (L)
Altura del lecho: 67 cm Peso del lecho: -- Diámetro del lecho: 7,5 cm Carbono activado: 0 kg

t (min)	pH	EC (mS/cm)	Turbidez (FTU)	DQO (mg O ₂ /L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	TN (mg/L)	CFTs (mg/L)	Cloruros (mg/L)	Hierro (mg /L)	Sulfatos (mg/L)	Sodio (mg/L)
0(P ₁)	5,2	6,34	4,05	517	157	159	2,40	13,8	0,64	2074	4,57	20,3	1,06
80P ₂	7,0	6,32	13,7	400	125	133	7,58	12,7	0,697	-	1,06	-	-
P ₂ R*	7,1	6,27	4,62	450	215	383	168	33,1	0,657	1674	1,02	7,79	5,93

*Se vuelve a filtrar por huesos de aceituna

TABLA 5.133b.

ENSAYO TOXICIDAD AGUDA EN *D. magna* PARA EL AGUA FINAL DE LA SEGUNDA FILTRACIÓN

t (min)	Concentración (%)	pH	DQO (mg O ₂ /L)	0 (h)		24 (h)		48 (h)		72 (h)	
				Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil	Móvil	Inmóvil
0(P ₂ R)	100	7,5	713	4	0	4	0	3	1	1	3
0	100	7,5	713	5	0	5	0	5	0	2	3
0	100	7,5	713	5	0	5	0	5	1	5	2
0	75	7,4	535	4	0	4	0	4	0	4	0
0	75	7,4	535	5	0	4	0	4	0	3	2
0	50	7,4	356	4	0	4	0	4	0	4	0
0	50	7,4	356	6	0	4	0	4	0	5	1
0	50	7,4	356	3	0	4	0	4	0	3	0
0	25	7,4	178	4	0	4	0	4	0	4	0
0	25	7,4	178	4	0	4	0	4	0	4	0
0	25	7,4	178	4	0	4	0	4	0	3	1

TABLA 5.134

TERCERA FILTRACIÓN DEL AGUA TRATADA EN LECHOS FIJOS EN SERIE DE ARENA, HUESO DE ACEITUNA Y CARBONO ACTIVADO AL FINAL DEL PROCESO
(COAGULACIÓN CON BENTONITA 100 mg/L a pH = 6)

Origen del agua: F1R Relleno del lecho: Arena con el 2% de carbon activado Volumen del agua filtrada: 7 (L)
Altura del lecho: 75 cm Peso del lecho: 4,5 (kg) Diámetro del lecho: 7,5 cm Carbono activado: 0,225 kg

t (min)	pH	EC (mS/cm)	Turbidez (FTU)	DQO (mg O ₂ /L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	CFTs (mg/L)	Cloruros (mg/L)	Hierro (mg /L)	Sulfatos (mg/L)	Sodio (mg/L)
0(P ₂ R)	7,1	6,27	4,62	417	215	383	168	33,1	0,697	1674	1,02	7,79	5,93
6	7,8	0,282	2,54	17,7	5,99	24,5	18,5	0,43	-	93	0,02	-	-
16	7,3	5,57	3,14	263	70,2	93,1	22,9	2,88	-	1461	0,02	-	-
26	7,4	5,84	4,66	238	87,7	109	20,8	3,46	-	1600	0,38	-	-
36	7,4	5,89	4,76	216	92,3	112	20,2	3,50	-	1531	0,47	-	-
77	7,4	5,06	3,55	195	72,8	94,0	21,3	2,84	-	-	0,23	-	-
120(P ₃)	7,3	5,12	4,92	149	68,7	92,1	23,4	3,12	<0,05	1266	0,004	4,78	0,542

TABLA 5.135

FILTRACIÓN DEL AGUA TRATADA PROCEDENTE DEL REACTOR DE 10 L EN LECHO FIJO AL FINAL DEL PROCESO
(FLOCULACIÓN CON FLOCUDEx CS-51: 100 mg/L a pH = 6)

Origen del agua: M20 Relleno del lecho: Arena con el 2% de carbon activado Volumen del agua filtrada: 7 (L)
Altura del lecho: 75 cm Peso del lecho: 4,5 (kg) Diámetro del lecho: 7,5 cm Carbono activado: 0,225 kg

Nº de lámparas	Tratamiento	pH	EC (mS/cm)	Turbidez (FTU)	DQO (mg O ₂ /L)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	NT (mg/L)	CFTs (mg/L)	Cloruros (mg/L)	Hierro (mg /L)
1	Oxidada+ Floculada	7,6	8,3	37,8	1987	1003	1353	350	536	2,7	1469	2,5
	Filtrada	7,64	7,3	2,8	1689	606	766	160	58,5	0,5	778	0,8
2	Oxidada+ Floculada	7,0	7,9	8,87	1306	464	616	153	245	1,4	2034	6,4
	Filtrada	7,39	7,1	9,07	965	290	448	158	94	0,4	1476	0,9

6. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

6.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE ALMAZARA

En la Tabla 5.1 se muestran las ARA tomadas de balsas de evaporación. Las ARA A1-A7 y A9 presentan valores para la DQO superior a 4 g O₂/L donde la mayoría de estos valores se encuentran en el rango de 18-56 g O₂/L. Este hecho confirma el mezclado de todas las aguas residuales generadas en los diferentes puntos del proceso de extracción de aceite de oliva y la presencia de aguas de lavado de aceite concretamente en las balsas. En cambio, el ARA A8 presenta un DQO de 511 mg O₂/L por lo que probablemente esta balsa en concreto sólo contenga aguas de lavado de aceituna. En general, las ARA suelen tener un pH ligeramente ácido. Sin embargo, como puede observarse en todos los casos, el pH de las ARA es superior a 7 (Tabla 5.1). Este hecho junto con el elevado contenido en iones tales como cloruros, sulfatos, sodio, calcio, etc. y la elevada conductividad eléctrica registrada (31-183 mS/cm) confirman que todas las ARA estudiadas constituyen una mezcla de ARA procedentes del lavado de aceite y el lavado de aceitunas junto con otras aguas generadas en las almazaras tales como las de limpieza de equipos y depósitos de aceite (donde se usa a menudo hidróxido de sodio) o salmueras de aceituna de mesa (aguas con cloruro de sodio) características de fábricas donde se produce aceite de oliva y aceituna de mesa al mismo tiempo.

En general, las balsas que contienen aguas de lavado de aceite han registrado valores medio de (CE) =119±55,8mS/cm; turbidez 1146±860 FTU; %Sólidos totales 16,6±9,9%, DQO = 28441± 19126 mg O₂/L; compuestos fenólicos totales (CFTs) 280±169 mg/L; TC= 19623±11234 mg/L; TOC = 16596± 9853 mg/L; NT= 605±354 mg/L; hierro 83,3± 34,3 mg/L; cloruros 10981±1048 mg/L y sulfatos 4775±6343 mg/L.

Por otra parte, si se comparan con los valores obtenidos directamente de las operaciones de lavado de aceitunas (Tabla 5.1) o de aceite (Tabla 5.2) se detectan valores superiores en los parámetros de caracterización de las ARA procedentes de las balsas, debido a la concentración de las mismas con el efecto de la evaporación.

La Tabla 6.1 muestra los valores estadísticos (media, desviación estándar, coeficiente de Pearson y varianza) correspondientes a la caracterización completa de las ARA obtenidas directamente de las máquinas de lavado de aceitunas y presentadas en la Tabla 5.2. Como puede verse hay diferencias significativas (coeficiente de variación de Pearson > 1) para los parámetros: DQO, DBO, cenizas, Na, y Mg. Esto se debe a la forma de trabajar en cada almazara y más concretamente a los ciclos considerados para el cambio y regeneración de las aguas en las máquinas de lavado. Estos ciclos deben realizarse en función de las cargas orgánicas (suciedad) que contengan las aceitunas procesadas.

Las Tabla 5.3 y 6.2 muestran la caracterización de las aguas de lavado de aceite y los valores estadísticos de sus parámetros, respectivamente. Se observan valores superiores para los parámetros de la composición físico-química que los registrados para las aguas de lavado de aceitunas, especialmente para DBO₅, DQO, TC, TOC, TN y CFTs. Los parámetros con mayor variabilidad son la materia grasa (probablemente debido a la variación en la eficacia de separación del aceite en los decánteres y las centrifugas verticales), SO₄, Na y Ca. La variación en estos últimos iones puede deberse a los diferentes formas de operar en las almazaras, origen y mineralización del agua usada y el uso o no de talco y sal

como coadyuvantes para mejorar la extracción del aceite de las pastas de aceitunas (Castro et al., 2009; Pérez et al., 2008).

Tabla 6.1. Valores estadísticos de los parámetros de caracterización de las ARA brutas procedentes del lavado de aceituna (\bar{x} : media; σ : desviación típica; σ/\bar{x} : coeficiente de variación de Pearson; σ^2 : varianza).

Parámetros	\bar{x}	σ	σ^2	σ/\bar{x}
pH	6,4	0,495	0,245	0,1
EC (mS/cm)	1,1	0,732	0,536	0,6
Turbidez (FTU)	452	138	19315	0,3
Sólidos totales (%)	0,4	0,273	0,075	0,7
Sólidos suspendidos (%)	0,1	0,034	0,001	0,3
Materia orgánica (%)	0,2	0,137	0,019	0,6
Cenizas (%)	0,2	0,234	0,055	1,5
DQO (g O ₂ /L)	3662	4008	16066209	1,1
CFTs (mg/L)	34,4	26,4	696	0,8
Materia grasa (%)	0,0	0,005	0,000	0,2
O ₂ disuelto (mg/L)	5,19	2,89	8,330	0,6
DBO ₅ (g O ₂ /L)	549	661	436938	1,2
TC (g/L)	444	324	104876	0,7
TOC (mg/L)	261	282	79868	1,1
IC (mg/L)	183	57,6	3319	0,3
NT (mg/L)	22,5	15,4	235	0,7
Fe (mg/L)	18,6	13,6	184	0,7
Cl (mg/L)	412	194	37628	0,5
SO ₄ (mg/L)	1482	693	481241	0,5
Na (mg/L)	221	417	174589	1,9
NH ₄ (mg/L)	25,5	13,3	177	0,5
K (mg/L)	17,8	16,1	260	0,9
Ca (mg/L)	549	407	165380	0,7
Cu (mg/L)	0,3	0,143	0,020	0,5
Zn (mg/L)	0,1	0,017	0,000	0,2
Mg (mg/L)	3,7	2,71	7,37	0,7
Mn (mg/L)	0,1	0,062	0,004	0,6

Tabla 6.2 Valores estadísticos de los parámetros de caracterización de las ARA brutas procedentes del lavado de aceite (\bar{x} : media; σ : desviación típica; σ/\bar{x} : coeficiente de variación de Pearson; σ^2 : varianza).

Parámetros	\bar{x}	σ	σ^2	σ/\bar{x}
pH	4,95	0,484	0,234	0,1
EC (mS/cm)	2,76	1,60	2,55	0,6
Turbidez (FTU)	4990,0	5314	28239755	1,1
Sólidos totales (%)	0,991	0,626	0,392	0,6
Sólidos suspendidos (%)	0,581	0,248	0,061	0,4
Materia Orgánica (%)	1,53	1,24	1,535	0,8
Cenizas (%)	0,189	0,105	0,011	0,6
DQO (mg O ₂ /L)	24018	13853	191908546	0,6
CFTs (mg/L)	269	108	11733	0,4
Materia grasa (%)	0,163	0,171	0,029	1,0
O ₂ disuelto (mg/L)	1,15	0,876	0,767	0,8
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	2049	1846	3407639	0,9
TC (mg/L)	5418	2722	7411346	0,5
TOC (mg/L)	5312	2665	7102850	0,5
IC (mg/L)	178,4	50,3	2526	0,3
NT (mg/L)	68,9	60,4	3654	0,9
Fe (mg/L)	36,3	12,9	166	0,4
Cl (mg/L)	1059,5	671	450243	0,6
SO ₄ (mg/L)	1146,2	1377	1896597	1,2
Na (mg/L)	925,8	1226,7	1504830	1,3
NH ₄ (mg/L)	23,0	17,5	308	0,8
K (mg/L)	166,2	129,9	16880	0,8
Ca (mg/L)	73,7	86,5	7478	1,2
Cu (mg/L)	0,0581	-	-	-
Zn (mg/L)	0,055	-	-	-
Mg (mg/L)	9,22	3,46	11,9	0,4
Mn (mg/L)	0,148	0,036	0,001	0,2

\bar{x} : media; σ : desviación típica; σ/\bar{x} : coeficiente de variación de Pearson; σ^2 : varianza

A partir de la comparación entre los valores medios obtenidos para los parámetros físico-químicos y los de la bibliografía (Tabla 2.2), se puede observar que las aguas de lavado de aceituna se encuentran en los márgenes señalados para DQO = 4.000-16.000 mg O₂/L, conductividad= 1,5-2,5 mS/cm y CFTs = 44-1000 mg/L. Sin embargo, el pH de las ARA utilizadas (pH = 6,4-6,9) es, por lo general, levemente superior a lo indicado en la bibliografía (pH 3,5-6). En el caso de las ARA procedentes de las centrífugas verticales (aguas de lavado de aceite), el rango de los valores de DQO es 10165-37871 mg O₂/L y el de la conductividad eléctrica es 0,8-4,8 mS/cm ambos rangos son superiores a los indicados en la bibliografía. Esto denota que se están realizando cambios de unos años atrás hasta ahora en el procedimiento de elaboración de aceite de oliva ya que cada vez los residuos líquidos generados son más concentrados.

Pero parámetros tales como el pH o el contenido en fenoles siguen dentro los rangos comunes mencionados en la bibliografía.

6.1.1. Relación DQO vs. TOC

Es bien conocido que la determinación del contenido en carbono total, orgánico e inorgánico es más selectivo y preciso (combustión catalítica a alta temperatura 850 °C) que las otras determinaciones de la materia orgánica. Normalmente, el analizador de carbono y nitrógeno total realiza tres determinaciones mínimo por cada especie de carbono. La DBO₅ es una determinación que corresponde, únicamente, al oxígeno consumido en la oxidación de la materia orgánica biodegradable por los microorganismos aerobios y suele dar poca estabilidad al utilizarla en el caso de las aguas residuales industriales. La determinación de la DQO corresponde al oxígeno consumido en la oxidación completa de materia orgánica por oxidantes químicos, pero presenta el problema de que oxida otras sustancias como el anión Cl⁻ (DHV y DELF, 1999). Además, no es capaz de oxidar hidrocarburos aromáticos, ni muchos alquenos como es el caso de las piridinas (compuestos aromáticos heterocíclicos) presentes en ciertos herbicidas e insecticidas muy usados en la industria del aceite de oliva (Aramendia et al., 2007). Por lo general, la DQO es una medida fiable si no hay errores experimentales aunque durante la determinación de la misma se generan residuos tóxicos de mercurio y cromo (Dubber y Gray, 2010). Teniendo en cuenta, que son cada vez más los investigadores (General Electric Company, 2015; Bourgeois et al., 2001) que optan por utilizar el TOC como medida de referencia para conocer la carga orgánica de las aguas residuales (especialmente las industriales), en este trabajo de investigación, se ha tratado de establecer una relación entre los valores de TOC y los valores de la DQO.

Considerando que la composición de las partículas, la cantidad de sólidos, la viscosidad y turbidez de las muestras podrían influir en la relación entre ambos parámetros, se ha optado por establecer una relación TOC vs. DQO para cada tipo de ARA (cruda y tratada). En las Figuras 6.1-6.5 y Tabla 6.3 se pueden ver las relaciones obtenidas.

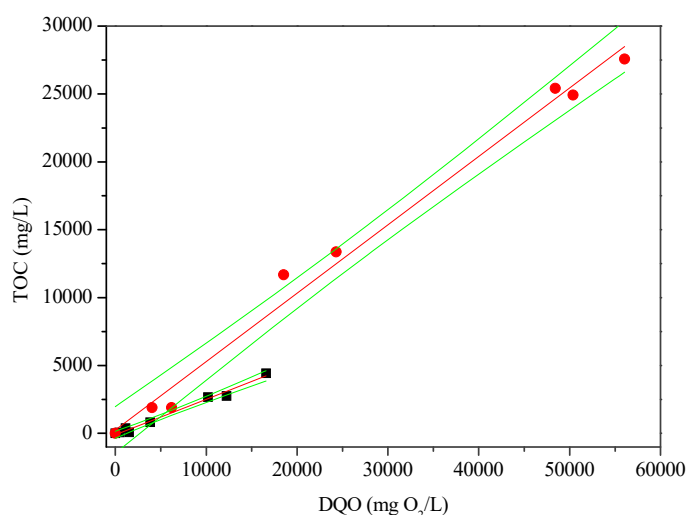


Figura 6.1. Relación lineal TOC vs. DQO obtenida para las ARA brutas del lavado de aceite y aceitunas (puntos negros) y aguas brutas de balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

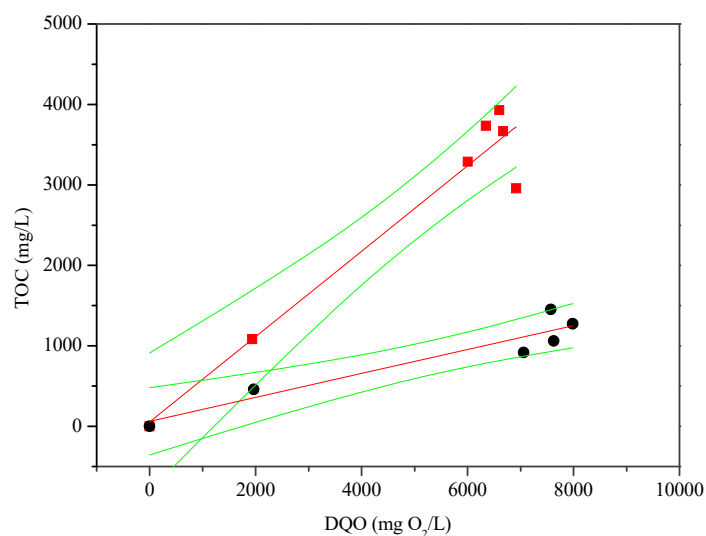


Figura 6.2. Relación lineal TOC *vs.* DQO obtenida a partir de las mezclas de ARA. Mezclas de aguas de lavado de aceite y aceitunas (puntos negros) y mezclas de aguas residuales de balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

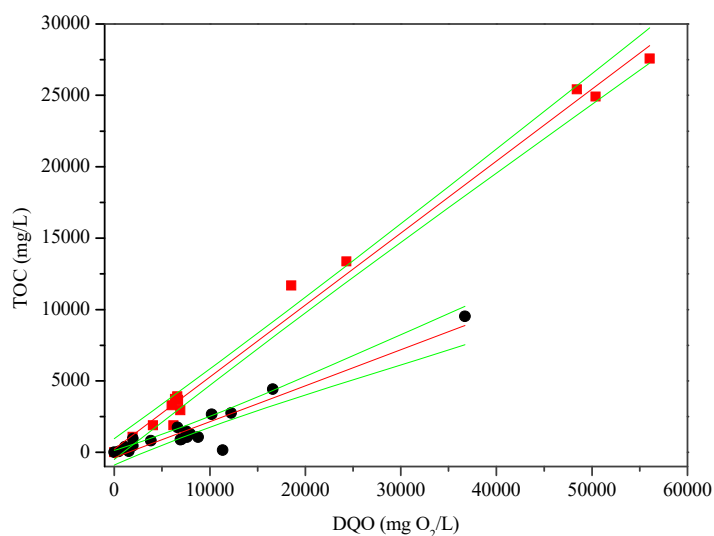


Figura 6.3. Relación lineal TOC *vs.* DQO obtenida a partir de las ARA brutas y mezclas de lavado de aceite y lavado de aceitunas (puntos negros) y de ARA brutas y de mezclas de balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

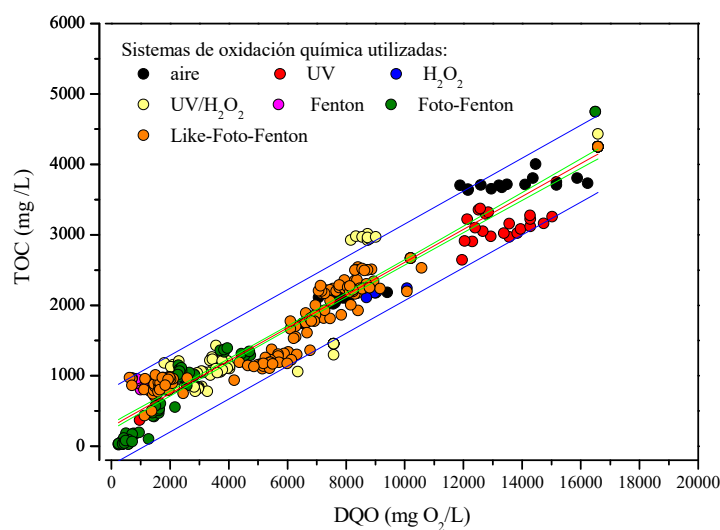


Figura 6.4. Relación lineal TOC vs. DQO obtenida a partir de las ARA (lavado de aceite y lavado de aceitunas) tratadas utilizando diferentes sistemas de oxidación química con un intervalo de confianza del 95%.

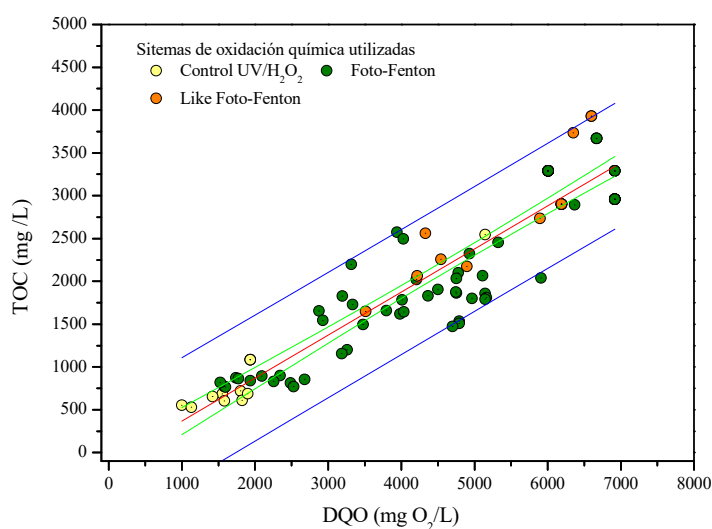


Figura 6.5. Relación lineal TOC vs. DQO obtenida a partir de las ARA (de balsas) tratadas utilizando diferentes sistemas de oxidación química con un intervalo de confianza del 95%.

En vista de los resultados obtenidos de las relaciones establecidas entre los valores del TOC y los valores de la DQO, se ha observado que la correlación para las aguas residuales de las balsas es prácticamente el doble que la correlación de las aguas residuales de lavado de aceite y aceitunas (Tabla 6.3) en términos de la pendiente de la recta que relaciona los parámetros DQO y TOC. Por lo que a igual nivel de DQO, el

análisis de TOC para las ARA de las balsas obtendrá valores de prácticamente el doble que las aguas de lavado de aceite y aceitunas.

Tabla 6.3. Relaciones establecidas entre los valores del TOC y los valores de la DQO.

Aguas residuales de almazara	Ecuación	R ²
Brutas de lavado aceite y aceitunas	TOC = 0,261 DQO – 100	0,984
Brutas de balsas	TOC = 0,504 DQO + 248	0,988
Mezclas aguas de lavado	TOC = 0,148 DQO + 62,8	0,988
Mezclas de balsas	TOC = 0,530 DQO + 54,7	0,880
Brutas y mezclas de aguas de lavado	TOC = 0,252 DQO – 383	0,880
Brutas y mezclas de balsas	TOC = 0,504 DQO + 226	0,880
Mezclas de aguas de lavado tratadas	TOC = 0,233 DQO + 278	0,938
Mezclas de balsas tratadas	TOC = 0,503 DQO – 135	0,938

6.1.2. Relación TOC vs. CFTs

Dada la importancia que tienen los CFTs, como compuestos inhibidores del crecimiento microbiano por sus efectos como antioxidantes, en las ARA se ha procedido a establecer la relación TOC vs. CFTs. Las Figuras 6.6 a 6.10 y la Tabla 6.4 muestran los resultados obtenidos.

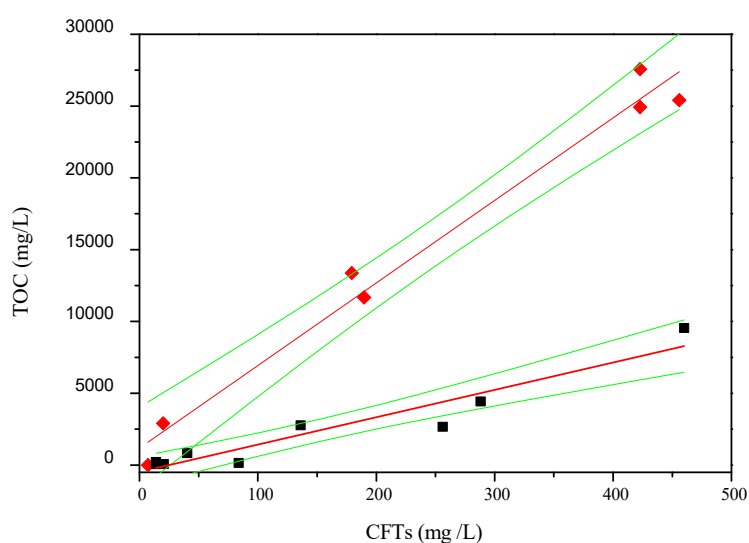


Figura 6.6. Relación lineal TOC vs. CFTs obtenida para las ARA brutas de lavado de aceite y lavado de aceitunas (puntos negros) y aguas de balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

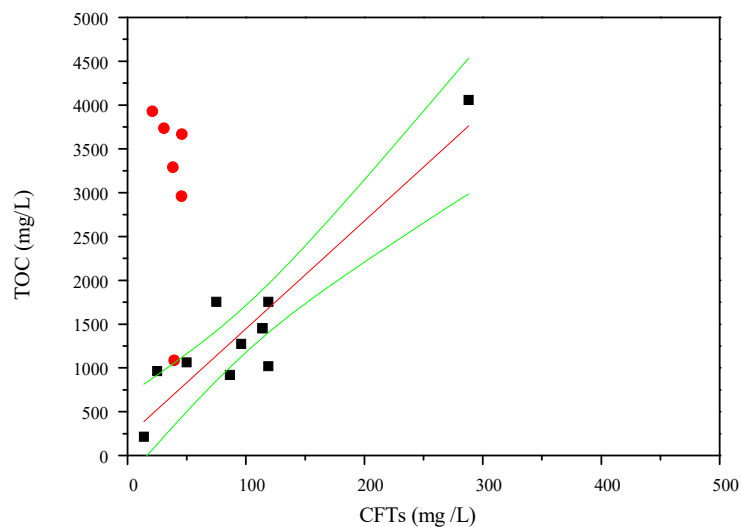


Figura 6.7. Relación lineal TOC vs. CFTs obtenida de las mezclas realizadas de las ARA de lavado de aceite y lavado de aceitunas (puntos negros) y de las mezclas de las ARA procedentes de las balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

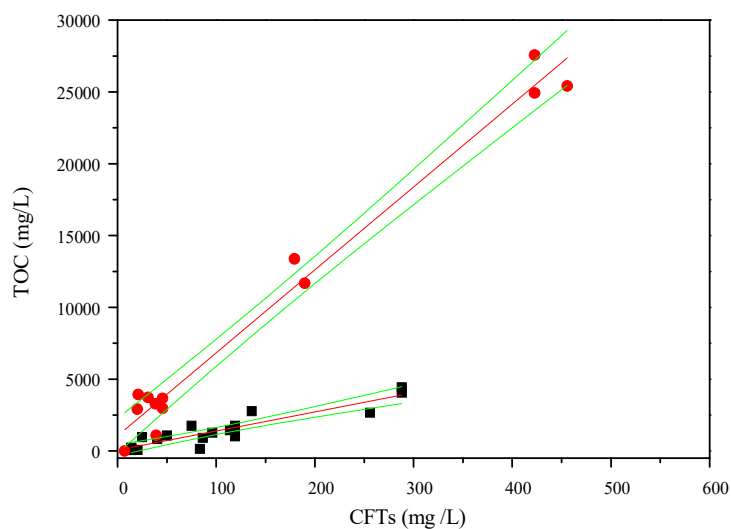


Figura 6.8. Relación lineal TOC vs. CFTs obtenida de las brutas y mezclas obtenidas de las ARA de lavado de aceite y lavado de aceitunas (puntos negros) y de brutas y mezclas de aguas de balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

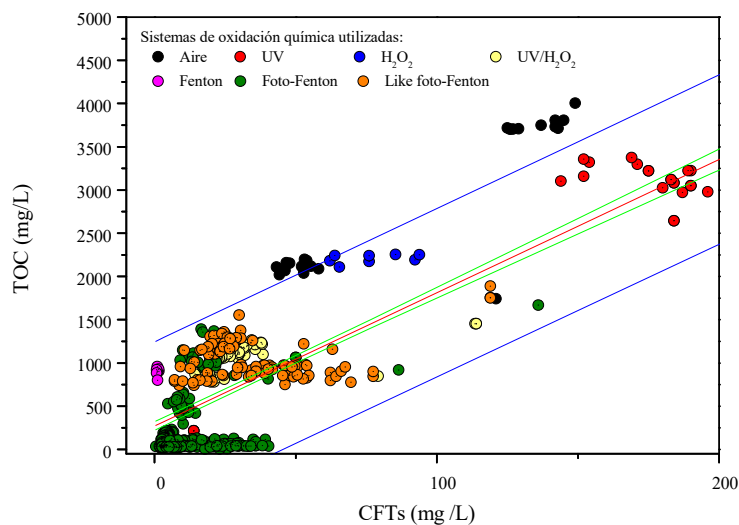


Figura 6.9. Relación lineal TOC vs. CFTs obtenida a partir de las ARA (lavado de aceite y lavado de aceitunas) tratadas utilizando diferentes sistemas de oxidación química con un intervalo de confianza del 95%.

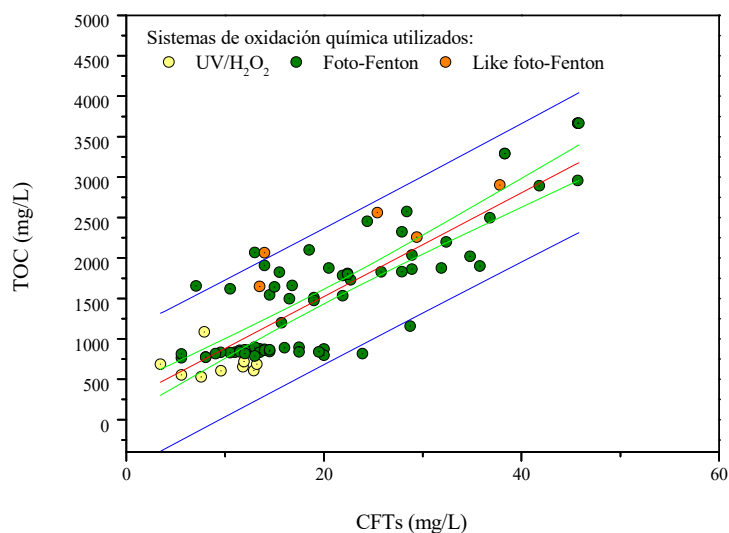


Figura 6.10. Relación lineal TOC vs. CFTs obtenida a partir de las ARA (de balsas) tratadas utilizando diferentes sistemas de oxidación química con un intervalo de confianza del 95%.

A partir de la Figura 6.9 se puede observar que en los experimentos donde se usa aire determinan que deberían tener más concentración de CFTs. Esto puede ser debido a que el aire arrastra los CFTs con su arrastre facilitando su eliminación por abandono del reactor. En cuanto a las correlaciones establecidas la Tabla 6.4 recoge los resultados obtenidos. En general, se observa que la pendiente de las rectas

correspondientes a las aguas crudas y mezcladas de las balsas son aproximadamente 4 veces superiores a las pendientes obtenidas para las aguas residuales de lavado de aceite y lavado de aceitunas y sus mezclas. Por lo que para ARAs de un mismo valor de TOC la cantidad de CFTs correspondiente será menor en el caso de las aguas procedentes de las balsas de evaporación. Esto hecho puede ser debido a los fenómenos de evaporación y a la propia degradación de los CFTs por fotólisis solar.

Tabla 6.4. Relaciones establecidas entre los valores del TOC y los valores de los CFTs.

Aguas residuales de almazara	Ecuación	R ²
Brutas de lavado aceite y aceitunas	TOC = 19,1 CFTs – 481	0,976
Brutas de balsas	TOC = 57,5 CFTs + 1179	0,900
Mezclas aguas de lavado	TOC = 12,3 CFTs + 215	0,836
Mezclas de balsas	-	Negativa
Brutas y mezclas de aguas de lavado	TOC = 13,3 CFTs + 58,4	0,838
Brutas y mezclas de balsas	TOC = 57,7 CFTs + 1062	0,978
Mezclas de aguas de lavado tratadas	TOC = 15,4 CFTs + 272	0,771
Mezclas de balsas tratadas	TOC = 64,1 CFTs + 240	0,753

6.1.3. Relación TOC vs. IC

Las Figuras 6.11 a 6.15 recogen los datos experimentales obtenidos y sus representaciones gráficas TOC = f(IC) además de las correlaciones obtenidas en cada caso (Tabla 6.5).

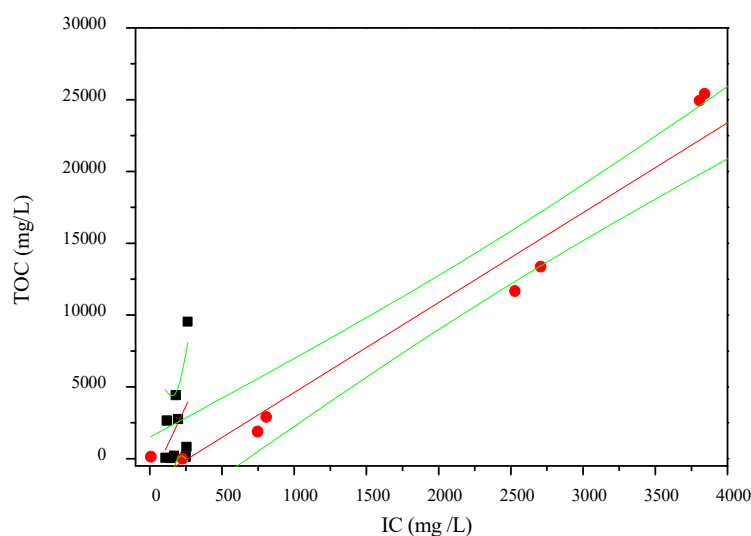


Figura 6.11. Relación lineal TOC vs. IC obtenida para las ARA brutas de lavado de aceite y lavado de aceitunas (puntos negros) y aguas de balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

En el caso del ajuste para las ARA procedentes de las aguas de lavado de aceite y lavado de aceitunas determinan que no existe una correlación directa entre el carbono orgánico y el inorgánico (Figura 6.11). Hecho que puede ser debido a que cada almazara tiene una forma de proceder diferente a las otras y la

carga de iones inorgánicos de las aguas residuales no sólo procede de los frutos o el aceite, sino también de aguas de limpieza, de tierra, etc.

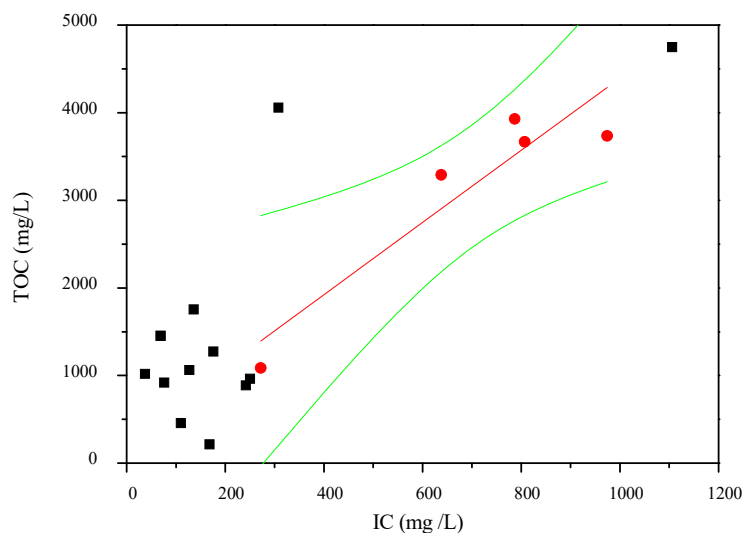


Figura 6.12. Relación lineal TOC vs. IC obtenida de las mezclas obtenidas de las ARA de lavado de aceite y lavado de aceitunas (puntos negros) y mezclas de aguas de balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

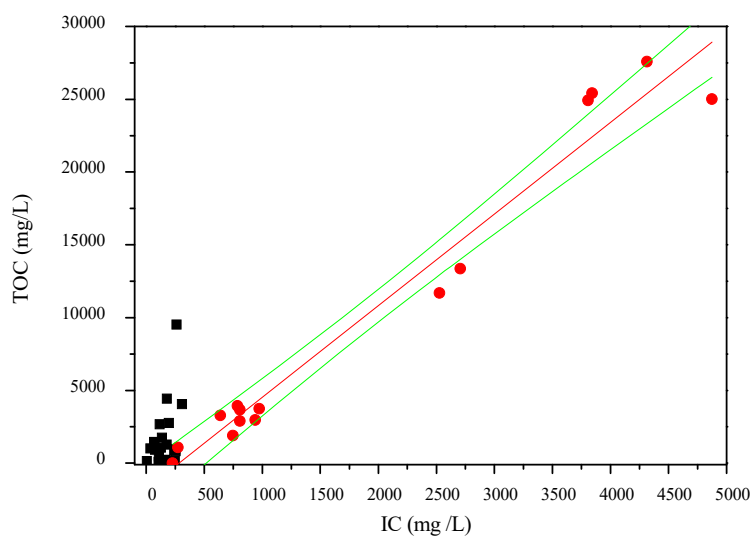


Figura 6.13. Relación lineal TOC vs. IC obtenida de las brutas y mezclas obtenidas de las ARA de lavado de aceite y lavado de aceitunas (puntos negros) y de brutas y mezclas de aguas de balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

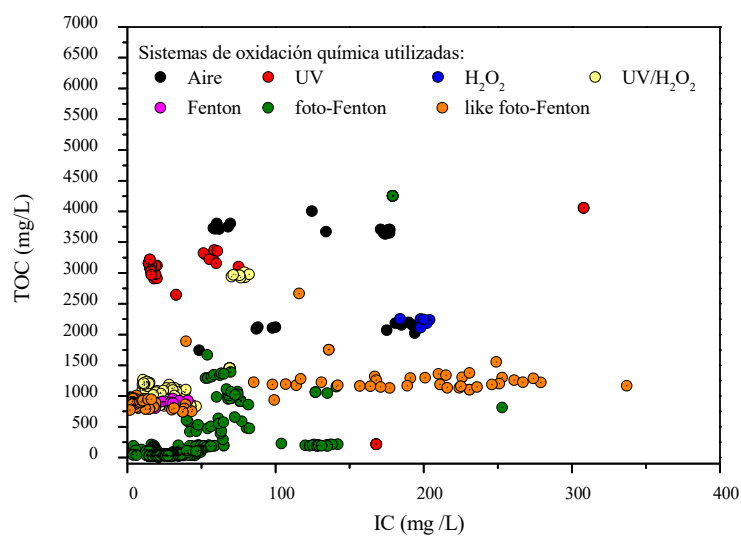


Figura 6.14. Dispersión de puntos TOC vs. IC obtenida a partir de las ARA (lavado de aceite y lavado de aceitunas) tratadas utilizando diferentes sistemas de oxidación química con un intervalo de confianza del 95%.

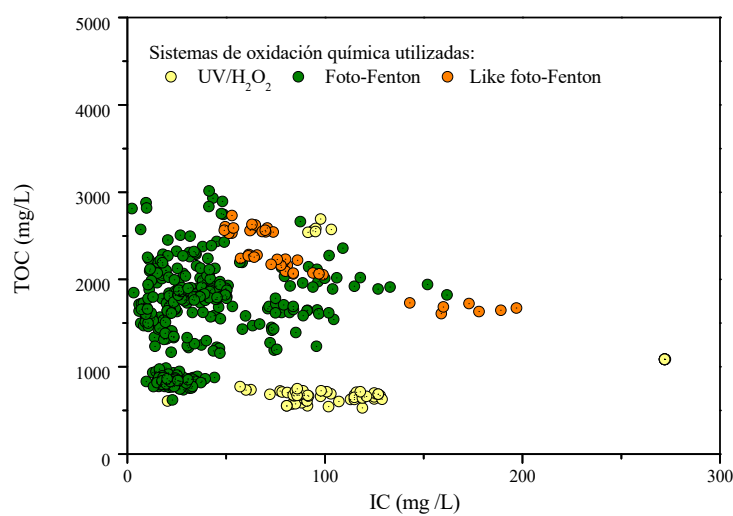


Figura 6.15. Dispersión de puntos TOC vs. IC obtenida a partir de las ARA (de balsas) tratadas (post-oxidación) utilizando diferentes sistemas de oxidación química con un intervalo de confianza del 95%.

Tabla 6.5. Relaciones establecidas entre los valores del TOC y los valores de los IC.

Aguas residuales de almazara	Ecuación	R ²
Brutas de lavado aceite y aceitunas	No correlación	-
Brutas de balsas	$TOC = 6,25 IC - 1640$	0,953
Mezclas aguas de lavado	No correlación	-
Mezclas de balsas	$TOC = 4,12 IC + 273$	0,825
Brutas y mezclas de aguas de lavado	No correlación	-
Brutas y mezclas de balsas	$TOC = 6,29 IC - 1766$	0,880
Mezclas de aguas de lavado tratadas	NO correlación	-
Mezclas de balsas tratadas	NO correlación	-

6.1.4. Relación TOC vs. TN

Las Figuras 6.16 a 6.20 recogen los datos experimentales obtenidos y sus representaciones gráficas $TOC = f(TN)$ además de las correlaciones obtenidas en cada caso (Tabla 6.6).

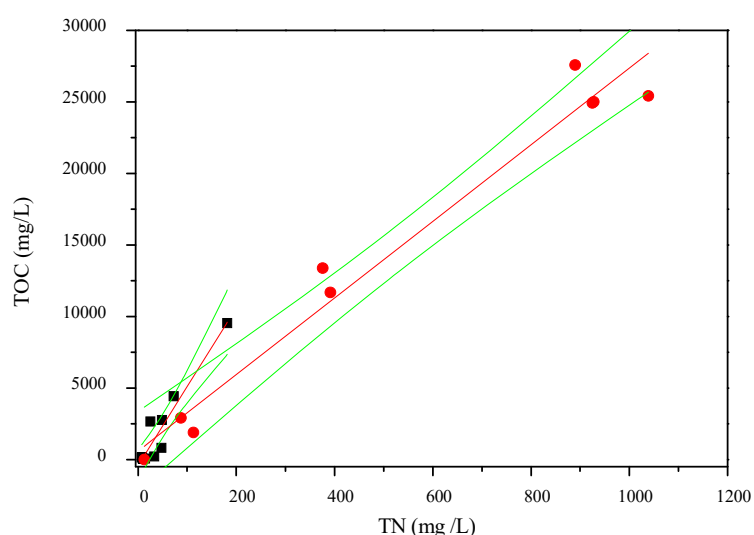


Figura 6.16. Relación lineal TOC vs. TN obtenida para las ARA brutas de lavado de aceite y lavado de aceitunas (puntos negros) y aguas de balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

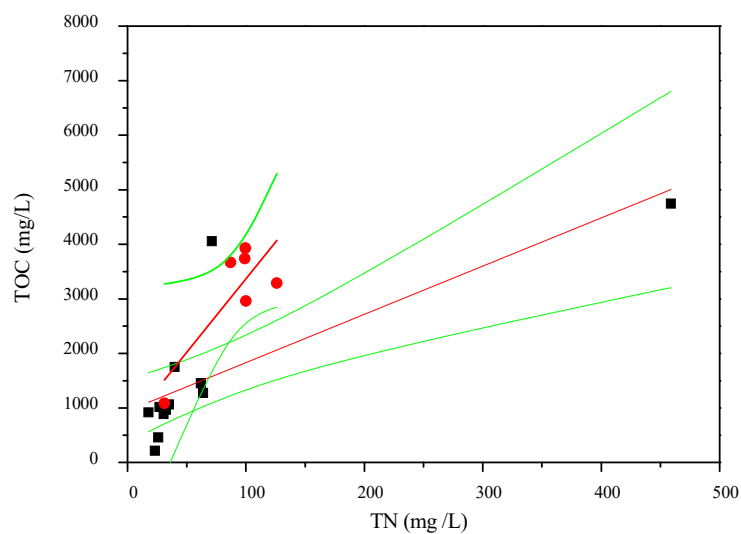


Figura 6.17. Relación lineal TOC vs. TN obtenida de las mezclas obtenidas de las ARA de lavado de aceite y lavado de aceitunas (puntos negros) y mezclas de aguas de balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

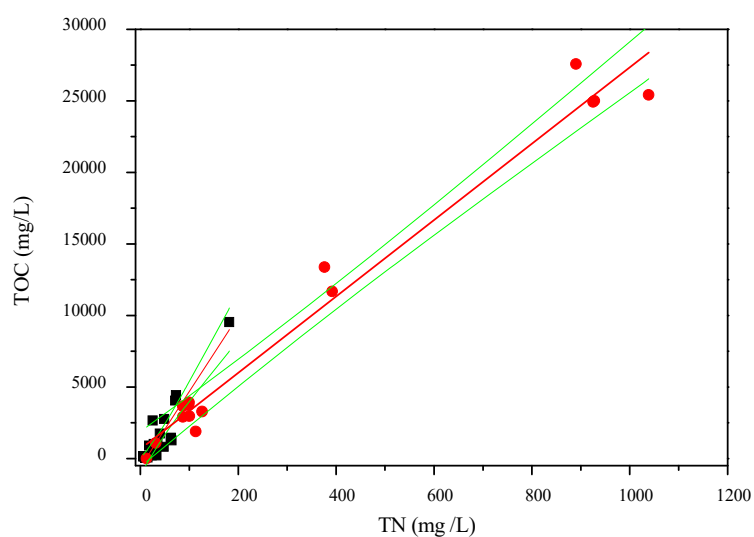


Figura 6.18. Relación lineal TOC vs. TN obtenida de las brutas y mezclas obtenidas de las ARA de lavado de aceite y lavado de aceitunas (puntos negros) y de brutas y mezclas de aguas de balsas (puntos rojos) con un intervalo de confianza del 95%.

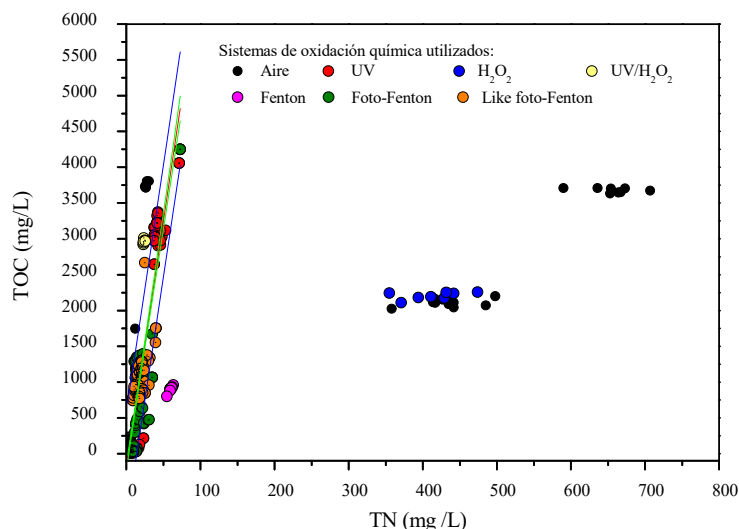


Figura 6.19. Relación TOC vs. TN obtenida a partir de las ARA (lavado de aceite y lavado de aceitunas) tratadas utilizando diferentes sistemas de oxidación química con un intervalo de confianza del 95%. Se han excluido del ajuste algunos datos de los tratamientos: aire (puntos negros), H_2O_2 (puntos azules) y Fenton (puntos magenta).

En la Figura 6.19 se han excluido algunos datos dada la dispersión obtenida de los valores experimentales. Los datos experimentales que salen de la linealidad, casualmente, corresponden con los valores experimentales donde no se ha utilizado la luz UV en el sistema de oxidación. Hecho que pone de manifiesto la importancia de la luz UV en la degradación de los compuestos nitrogenados.

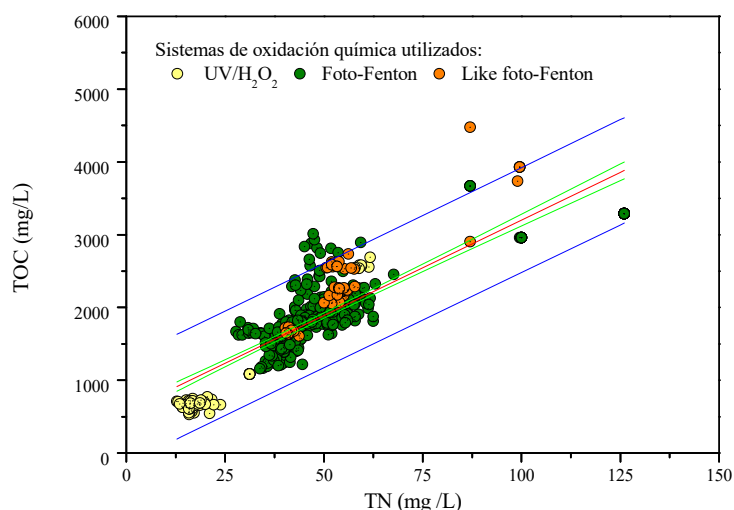


Figura 6.20. Relación TOC vs. TN obtenida a partir de las ARA (de balsas) tratadas utilizando diferentes sistemas de oxidación química con un intervalo de confianza del 95%.

Tabla 6.6. Relaciones establecidas entre los valores del TOC y los valores de los TN.

Muestras	Ecuación*	R ²
Brutas de lavado aceite y aceitunas	TOC = 55,0 TN – 395	0,893
Brutas de balsas	TOC = 26,8 TN + 595	0,965
Mezclas aguas de lavado	No correlación	-
Mezclas de balsas	No correlación	-
Brutas y mezclas de aguas de lavado	TOC = 52,8 TN + 52,7	0,833
Brutas y mezclas de balsas	TOC = 26,7 TN + 658	0,977
Mezclas de aguas de lavado tratadas	TOC = 68,9 TN – 194	0,82
Mezclas de balsas tratadas	TOC = 26,2 TN + 577	0,763

6.1.5. Preparación de mezclas de ARA

El tratamiento a nivel industrial de las ARA se complica debido a la gran variabilidad de cargas orgánicas en las mismas que dependen tanto de las condiciones de operación como de los factores ambientales del lugar donde se recogen, el tipo de aceitunas usadas, formas de colección, etc. Esto junto con la compleja composición físico-química de las ARA hace necesaria una homogenización de estas aguas antes de su entrada al reactor de oxidación química mediante balsas de homogenización o mediante el mezclado de las mismas para establecer unas condiciones de operación fijas previamente a su tratamiento.

Con el objetivo de contrarlar las cargas orgánicas de las aguas residuales utilizadas en la experimentación a lo largo de esta Tesis Doctoral, se ha establecido una correlación entre las cargas orgánicas de las aguas residuales brutas iniciales y la mezcla final necesaria para obtener un agua residual con una carga orgánica determinada. De forma que, si se conoce la carga orgánica de las aguas iniciales a tratar (DQO inicial) la correlación permite conocer la proporción en que se deben mezclar las aguas iniciales para conseguir un agua residual con un valor determinado de DQO. Este hecho permite reproducir en la medida de lo posible los mismos experimentos variando las condiciones de operación o realizar experimentos a escalas mayores (piloto o industrial).

La Figura 6.1 muestra la proporción (grado de mezcla) obtenida en función de la DQO final deseada. Esta representación gráfica ha utilizado las mezclas realizadas usando las ARAs procedentes de las balsas de evaporación. La variable proporción, y , se ha obtenido de la siguiente forma:

$$y = \frac{DQO_1 \cdot V_1}{DQO_2 \cdot V_2} \quad (6.1)$$

donde “ y ” corresponde a la variable proporción (grado de mezcla) y se calcula dividiendo el producto de la DQO por el volumen del agua residual menos concentrada (normalmente aguas de lavado de aceituna) entre la DQO por el volumen del agua residual con más carga orgánica (normalmente aguas de lavado de aceite).

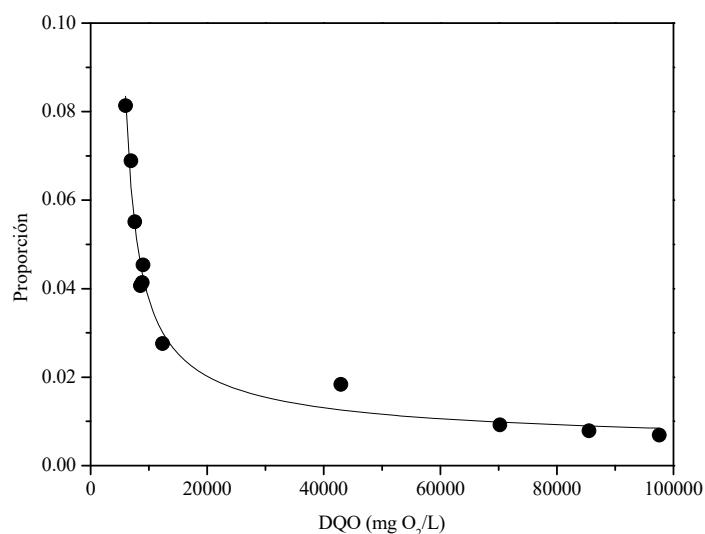


Figura 6.21. Correlación entre la variable proporción y la variable DQO.

Los datos experimentales se han ajustado al modelo de Harris (Tabla 6.7).

Tabla 6.7. Ecuación y significación estadística del modelo obtenido que correlaciona la variable proporción con la variable DQO.

Ecuación	R ²	SSQ*
$y = (-103,5 + 15,1 x^{0,234})^{-1}$	0,976	$1,21 \times 10^{-4}$

*Sumatorio de los cuadrados de los residuos.

donde “y” es la proporción de la mezcla de ARAs y “x” el valor de DQO de la mezcla final deseada. De esta forma se puede obtener un ARA de una DQO teóricamente conocida a partir de la mezcla de otras ARAs de DQO conocidas.

6.1.6. Bibliografía

- Aramendia MA, Borau V, Lafont F, Marinas A, Marinas JM, Moreno JM, Urbano FJ (2007). Determination of herbicide residues in olive oil by gas chromatography–tandem mass spectrometry. *Food Chem*, 105(2):855-861.
- Bourgeois W, Burgess J, Stuetz R (2001) On-line monitoring of wastewater quality: a review. *J Chem Technol Biotechnol*, 76(4):337-348.
- DHV Consultants BV, Delft Hydraulics (1999) Hydrology Project Training Module File: “18 Understanding COD test.doc” World Bank & Government of The Netherlands funded 1-5.
- Dubber D, Gray NF (2010). Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, 45(10):1595-1600.
- Espínola F, Moya M, Fernández DG, Castro E (2009) Improved extraction of virgin olive oil using calcium carbonate as coadjutant extractant. *J Food Eng*, 92(1):112-118.
- General Electric Company (2015). Correlating Total Organic Carbon (TOC) to Biochemical (BOD5) and Chemical Oxygen Demand. GE Power and Water .Water and Process Technologies.
- Hua X, Song X, Yuan M, Donga D (2011) The Factors Affecting Relationship between COD and TOC of Typical Papermaking Wastewater. *Advances in Computer Science, Intelligent System and Environment. Advances in Intelligent and Soft Computing*, Springer 2011, 105.
- Pérez AG, Romero C, Yousfi K, García JM (2008) Modulation of olive oil quality using NaCl as extraction coadjutant. *J Am Oil Chem Soc*, 85:685-691.

Páginas web de consulta:

<http://www.ugr.es/~mota/Parte2-Tema05.pdf>

6.2. Experimentos control

Se sabe que la luz ultravioleta es capaz de mejorar la oxidación natural (Von Sonntag, 2008) y además las estructuras orgánicas naturales presentes en las aguas pueden absorber luz ultravioleta con una longitud de onda de 200-400 nm (Liu et al., 2012). Gracias a ello, la fotólisis puede ser usada para la degradación de compuestos contaminantes como: antibióticos : cloranfenicol (25% en 3 min, Dong et al., 2017), tianfenicol (eliminación del 60% en 90 min, Wang et al., 2017a), diclofenaco (eliminación del 75% en 60 min, Lu et al., 2017), Isoniacida y rifampicina (90% en 60 min, Wu et al., 2017), tetraciclina (Yao et al., 2017); pesticidas (eliminación del 34% en 20 min, Moreira et al., 2017) , yodoformo (eliminación del 98,8% en 7 min, Wang et al., 2017b), pero es bastante ineficaz degradando otras estructuras como puede ser la dicloroacetoniitrilo (0% en 20 min, Hou et al., 2017), acrilamida (0% en 60 min, Gao et al., 2017), compuestos perflurinados (0,14% en 120 min, Sekiguchi et al., 2017), cumarina (3,4% en 180 min, Montanaro et al., 2017), metilparabeno (34% en 90 min, Dhaka et al., 2017). De igual forma, durante la fotooxidación de las ARA los componentes orgánicos son parcialmente oxidados (mineralizados) debido a la absorción de radiación de alta energía.

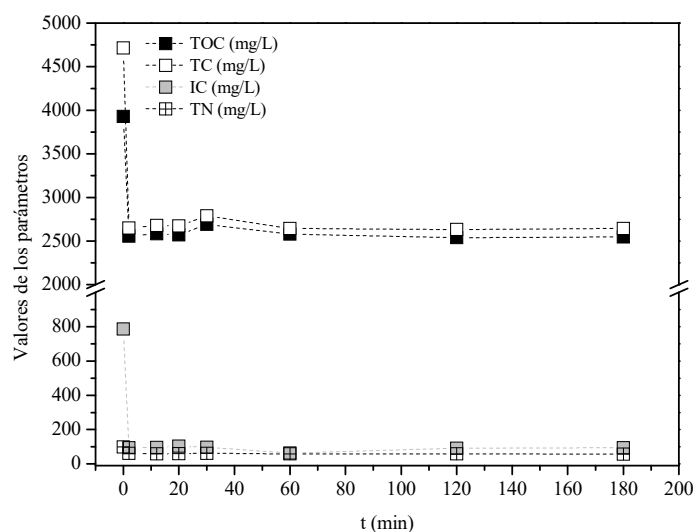
Diversos investigadores han estudiado el uso de la radiación UV en el tratamiento de las aguas residuales en conjunto con agentes oxidantes o catalizadores (El Hajjouji et al., 2008; Lafi et al., 2009; Nogueira et al., 2015). Sin embargo, no se encuentran estudios completos o procesos diseñados que traten el efecto que tiene la radiación ultravioleta sola sobre las aguas residuales de almazara.

Para hacer un seguimiento de la foto-oxidación y la degradación de las moléculas orgánicas se han estudiado los principales parámetros fisicoquímicos de caracterización durante el tiempo de exposición a la luz ultravioleta. Estos experimentos son de gran importancia ya que se pueden emplear como experimentos de control para determinar exactamente el efecto que aporta cada componente del sistema de oxidación química (UV, oxidante o catalizador) en el proceso de tratamiento, lo que permitiría comparar la reducción de materia orgánica alcanzada por cada componente tras la fotooxidación del agua residual de almazara.

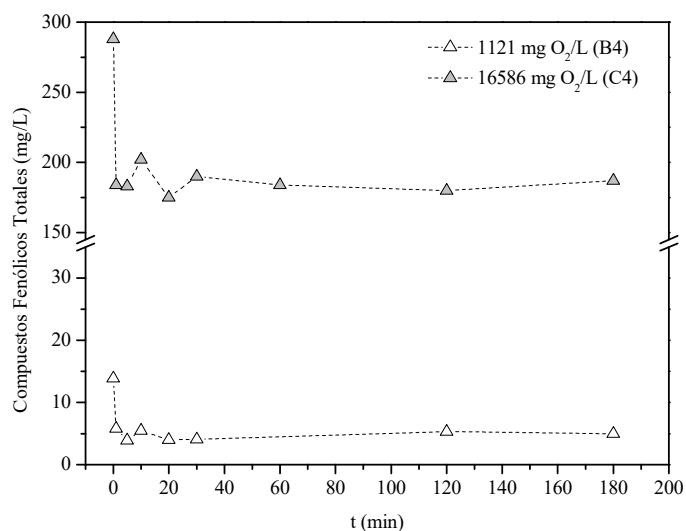
6.2.1. Fotólisis por luz UV

La Figura 6.22a muestra la variación de los parámetros TOC, TC, IC y NT durante el tratamiento de las ARA (M5) con luz ultravioleta. Se puede observar que la degradación ocurre, en un primer paso, de forma instantánea durante los primeros 4 minutos. Después, no se registra una variación en la degradación considerable. Un comportamiento similar se registró en todos los experimentos de fotólisis con luz UV.

En cuanto a los compuestos fenólicos totales, una disminución instantánea ocurre en los primeros 4 minutos (Figura 6.22b). Posteriormente, la variación en la degradación es despreciable. El mismo comportamiento se ha registrado en todos los experimentos de fotólisis con luz UV. Cabe destacar, que la similitud en el comportamiento entre los parámetros de carbono, nitrógeno y compuestos fenólicos es de esperar ya que los compuestos fenólicos son compuestos orgánicos. Este comportamiento de reducción de compuesto fenólicos se observó para todas las condiciones ensayadas en el tratamiento de las ARA con luz UV.



(a)



(b)

Figura 6.22. Variación de los valores de TC, TOC, IC, TN (a) y CFTs (b) con el tiempo. Condiciones de operación comunes: pH = 3, T = 20 °C y Condiciones específicas de operación: velocidad de agitación = 150 rpm (a) y 1000 rpm (b).

Para el desarrollo del estudio cinético de la fotodegradación de la materia orgánica de las ARA, se puede emplear cualquiera de los principales parámetros de caracterización (DQO, TC, TOC, TN, CFTs). Considerando la alta selectividad y sensibilidad en la determinación del TOC (Dubber y Gray, 2010), se ha estipulado como el parámetro más idóneo para tal fin. En este contexto, considerando que la reacción ha tenido lugar en un reactor tipo tanque agitado donde la densidad de la mezcla se mantiene constante, la conversión, en base al TOC, se puede calcular mediante la expresión:

$$X_{\text{TOC}} = \frac{\text{TOC}_0 - \text{TOC}_i}{\text{TOC}_0} \quad (6.2)$$

donde “ TOC_0 ” es el valor del TOC a $t = 0$, “ TOC_i ” es el valor del TOC a cualquier tiempo y “ X_{TOC} ” es la conversión de la reacción calculada usando los valores experimentales de TOC. Los datos experimentales se han ajustado, por regresión no lineal, a la ecuación de Lagergren (1898):

$$\frac{dX_{\text{TOC}}}{dt} = k (X_{\text{TOC}, \text{max}} - X_{\text{TOC}, t}) \quad (6.3)$$

Integrando la ecuación considerando las condiciones límites cuando $t = 0 \text{ h} \rightarrow X_{\text{TOC}} = 0$ y $t = \infty \rightarrow X_{\text{TOC}} = X_{\text{TOC}, \text{max}}$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$X_{\text{TOC}, t} = X_{\text{TOC}, \text{max}} (1 - e^{-kt}) \quad (6.4)$$

donde “ $X_{\text{TOC}, t}$ ” es la conversión a cualquier tiempo, “ $k \text{ (min}^{-1}\text{)}$ ” es la constante de reacción y “ $X_{\text{TOC}, \text{max}}$ ” es la conversión máxima alcanzada en el reactor.

A continuación, se estudia el efecto de ciertas condiciones de operación en la cinética química y en la calidad del agua final obtenida, tras el tratamiento de las ARA mediante fotólisis por luz directa de UV.

6.2.1.1. Efecto de la carga orgánica inicial

En general, la capacidad de tratamiento de las tecnologías avanzadas de oxidación está limitada por la carga orgánica que lleva las aguas residuales. Para estudiar el efecto de la carga orgánica inicial de las ARA, se llevaron a cabo tres experimentos con diferentes cargas orgánicas:

1. Alta (C4: DQO inicial = 16586 mg O_2/L).
2. Media (M5: DQO inicial = 6599 mg O_2/L).
3. Baja: (M6: DQO inicial = 1937 mg O_2/L).

Para facilitar la interpretación de los resultados, se han calculado los porcentajes de degradación (eliminación ‘elim’) de los principales parámetros de calidad (P) de las ARA (TC, TOC, IC, TN, DQO, CFTs y turbidez). El cálculo de los porcentajes de degradación se ha realizado por cada parámetro (P) mediante la ecuación:

$$\%P_{\text{elim}} = \left(\frac{P_0 - P_i}{P_0} \right) 100 \quad (6.5)$$

donde “ $\%P_{\text{elim}}$ ” es el porcentaje de eliminación calculado, “ P_0 ” es el valor inicial del parámetro y “ P_i ” es el valor a cualquier tiempo del parámetro. Los valores medios de los porcentajes de eliminación para cada parámetro se muestran en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8. Porcentajes de eliminación determinados para los diferentes parámetros. Condiciones de operación comunes: pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 150 rpm.

ARA	DQO ₀ (mg O ₂ /L)	%Degradación						
		TOC	TC	IC	TN	DQO	CFTs	Turbidez
M6	1937	33,0	41,4	75,0	40,6	19,8	56,2	69,7
M5	6599	34,3	43,3	88,4	40,0	22,0	54,1	68,5
C4	16586	29,8	34,5	89,2	47,7	19,7	37,5	42,0

Como puede observarse, todos ellos registran porcentajes de degradación parecidos en el rango de carga orgánica estudiado (1937-6599 mg O₂/L), lo que pone de manifiesto la independencia relativa del grado de eliminación de la materia orgánica con respecto a la carga orgánica inicial utilizada para el tratamiento de ARA con luz UV. En el caso de CFTs se reducen en más de un 50% cuando se usan las ARAs M6 y M5 ya que la fotólisis de los alcoholes es posible al usar una luz con longitud de onda menor a 320 nm (Evans et al., 2005). Sin embargo, se observa que a cargas elevadas (DQO = 16586 mg O₂/L) la degradación de TOC, TC, DQO, CFTs y Turbidez hay una reducción prácticamente despreciable para los valores de TOC, TC y DQO (4,5%, 8,8%, 2,3%, respectivamente) y una reducción leve de los parámetros CFTs y Turbidez; (16,6% y 26,5%, respectivamente). Hecho que puede ser explicado considerando la complejidad de la composición de las ARA y la limitación en penetración de la luz UV.

El ajuste de los datos experimentales obtenidos a la ec. 6.5 permite determinar la conversión máxima alcanzada y la constante de la reacción de oxidación. La Tabla 6.9 recoge los parámetros cinéticos calculados con la condiciones de operaciones correspondientes. En el caso de los experimentos con agitación de 150 rpm, la conversión máxima es de 0,343. Sus constantes de reacción nos indican que en el caso de aguas con menor carga orgánica, la velocidad de conversión es casi 4 veces mayor. Sin embargo, el incremento de la velocidad de agitación a 1000 rpm, permite aumentar la degradación máxima de un ARA de carga baja (B4). Sin embargo, a la misma velocidad de agitación para ARAs con carga orgánica superiores el valor máximo de la conversión es menor. Este hecho que pone de manifiesto la importancia de la disponibilidad de la luz UV para todas las zonas dentro del fotorreactor.

Tabla 6.9. Parámetros cinéticos calculados. Condiciones de operación comunes: T = 20 °C.

ARA	DQO (mg O ₂ /L)	pH	Velocidad de agitación (rpm)	X _{TOC, max}	K (min ⁻¹)	RSS	R ²
M6	1937	3	150	0,343	3,45	1,02×10 ⁻³	0,992
M5	6599	3	150	0,343	0,895	4,14×10 ⁻³	0,957
4C	16586	3	150	0,343	0,897	4,12×10 ⁻³	0,957
B4	1121	3	1000	0,552	2,16	2,65·10 ⁻⁴	0,998
M18	18661	1	1000	0,255	44,7	3,16×10 ⁻³	0,948
M18	18661	3	1000	0,239	4,78×10 ¹⁰	2,75×10 ⁻³	0,942
M18	18661	8	1000	0,197	4,79×10 ¹¹	3,98×10 ⁻³	0,882

6.2.1.2. Influencia de la Agitación mecánica

La agitación mecánica es otro parámetro a tener en cuenta dentro del tratamiento por luz UV de las ARA. Para ver el efecto que tiene la agitación en el tratamiento de las ARA se ha usado aguas de baja carga

orgánica (M6 con DQO = 1937 mg O₂/L y B4 con DQO = 1121 mg O₂/L). En este caso, se ve cómo una agitación mayor promueve la mayor degradación de las ARA ya que permite que estén disponibles a la luz más cantidad de estructuras orgánicas presentes en las aguas. En la Tabla 6.9 pueden observarse los resultados del ajuste al modelo matemático cuando se usan ambas condiciones. Se sabe que el grado de conversión del TOC aumenta con el incremento de la velocidad de reacción. Además, la velocidad de reacción de degradación de los sólidos suspendidos en las ARA depende de su superficie expuesta a la luz UV, la cual aumenta con la agitación mecánica. Por tanto al aumentar la agitación mecánica se alcanza un mayor grado de degradación. De ahí el aumento en la conversión del TOC ($X_{\text{TOC, max}} = 0,552$; $k = 2,16 \text{ min}^{-1}$; Tabla 6.9).

En el caso de B4 todo el NT está en forma de amonio. En el caso de la muestra M6, el nitrógeno total lo comprenden amonio y nitrógeno orgánico. Además, el poco amonio libre que hay en las aguas iniciales (M6 22,9 mg/L y B4 33,2 mg/L) puede reducirse debido a la agitación mecánica. La exposición de las ARA a una velocidad alta de agitación hace que aumente la presión parcial del gas amonio y pase a estado gaseoso aunque este efecto es óptimo a pH superiores a 7 (Abood et al., 2014). Los resultados muestran como aumenta la degradación de NT en un 19,4% cuando se usa una agitación casi 10 veces mayor (Tabla 6.10). Sin embargo, la turbidez se mantiene prácticamente constante por lo que la degradación se dará principalmente de compuestos que no contribuyen en gran medida a la turbidez del agua.

Tabla 6.10 Porcentaje de eliminación de los principales parámetros tras el tratamiento de las ARA a diferente velocidad de agitación. Condiciones de operación: pH = 3; T = 20 °C.

ARA	Agitación (rpm)	% Degradación						
		TOC	TC	IC	TN	DQO	CFTs	Turbidez
M6	150	33,0	41,4	75,0	40,6	19,8	56,2	69,7
4B	1000	55,7	74,2	97,6	59,2	70,3	66,0	71,4

6.2.1.3. Efecto del pH

El pH es una variable muy importante en la mayoría de las reacciones químicas y especialmente en ciertas reacciones regidas por las condiciones de presencia de protones en el medio. Para determinar la influencia del pH del medio, se ha seleccionado la mejor velocidad de agitación de las ARA (1000 rpm) y se han realizado experimentos con ARA a distintas cargas orgánicas y a diferentes pH. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.11. Dichos resultados concluyen que en ambos casos, las condiciones ácidas mejoran la degradación por fotólisis directa de las ARA. A condiciones de carga inicial baja, los parámetros de TC, TOC, DQO, CFTs y Turbidez son máximos, con unos porcentajes de eliminación en torno a 77%, 61%, 80%, 70% y 85%. Esto se debe sobre todo a que en condiciones ácidas las moléculas orgánicas se disocian en sus ácidos orgánicos correspondientes, los cuales son más reactivos a la radiación UV (Wan et al., 1994; Czaplicka, 2006). Además, a condiciones óptimas de agitación, la degradación de materia orgánica fue mayor cuando se usó un agua inicial con menor carga orgánica mejorando la degradación en 2,5 veces en parámetros relacionados con el carbono orgánico como son TOC, TC, DQO o CFTs y en 1,4 veces en el NT. La turbidez es degradada incluso 3 veces más a condiciones de operación con carga inicial baja. En estas condiciones a pH natural del ARA los

porcentajes de degradación están en torno a 71% (TC), 44,4% (TOC), 76,1% (DQO), 48,9% (TN) y 71,9% (Turbidez).

Tabla 6.11. Porcentajes de eliminación de los parámetros principales de caracterización de las ARA tras el tratamiento con luz UV a diferentes pH. Condiciones comunes de operación: T = 20 °C; Velocidad de agitación = 1000 rpm.

DQO (mg O ₂ /L)	pH	%Degradación					
		TC	TOC	DQO	TN	CFTs	Turbidez
1388 (M17)	1,0	77,0	60,8	79,6	49,2	69,6	84,6
	2,9	74,1	55,8	76,1	59,4	65,7	80,5
	7,9	70,5	44,4	76,1	48,9	58,8	71,9
18661 (M18)	1,0	29,0	24,1	29,8	34,2	25,3	34,1
	2,9	30,1	25,2	30,0	44,8	33,1	24,5
	8,2	26,1	22,1	30,4	41,9	44,7	41,8

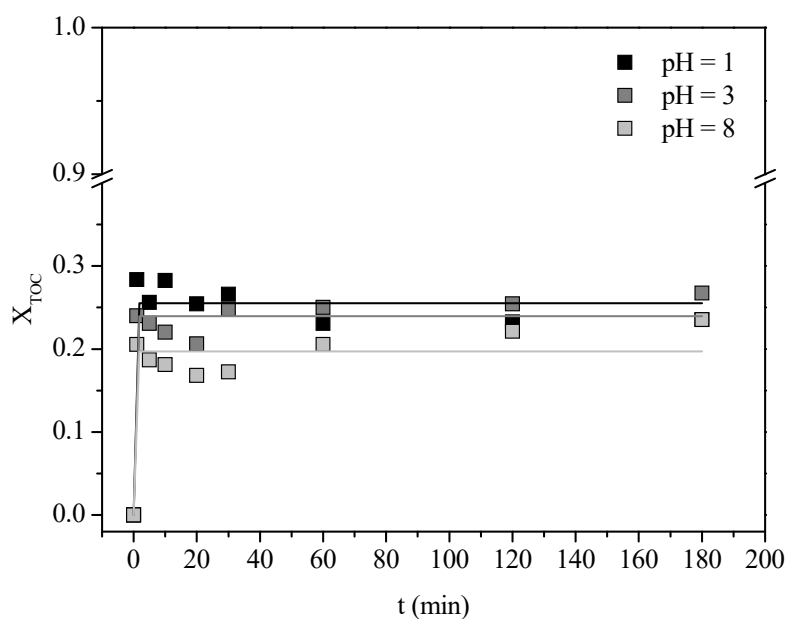


Figura 6.23. Ajuste matemático de la variación de la conversión calculada a partir del TOC al modelo de Lagrange en los experimentos de fotólisis de las ARA para diferentes pH de operación. Condiciones de operación: DQO inicial = 18661 mg O₂/L, T = 20 °C y velocidad de agitación = 1000 rpm.

Se han ajustado los datos experimentales a diferentes pH de operación al modelo propuesto en la ec. (6.4) para ver si la variación del pH del medio influye en el comportamiento cinético de la reacción (Figura 6.23). La Tabla 6.9 recoge los parámetros cinéticos determinados.

6.2.1.4. Influencia de la aireación

Ciertos autores han estudiado el uso del aire como fuente de oxígeno para la degradación directa (reducción de materia orgánica por aireación) o de forma combinada para la mejora de los procesos de oxidación avanzada (Dehghani et al., 2016; Sivagami et al., 2017). La Figura 6.24 muestra la variación de los parámetros DQO, TN y CFTs al aplicar aireación directa, aireación combinada con luz UV y la fotólisis como experimentos de control. En todos los casos y para todos los parámetros, se ha observado un comportamiento similar en la forma de llevar a cabo la degradación de la materia orgánica. Este comportamiento se basa en una degradación rápida como primera etapa y luego otra degradación más lenta como una segunda etapa.

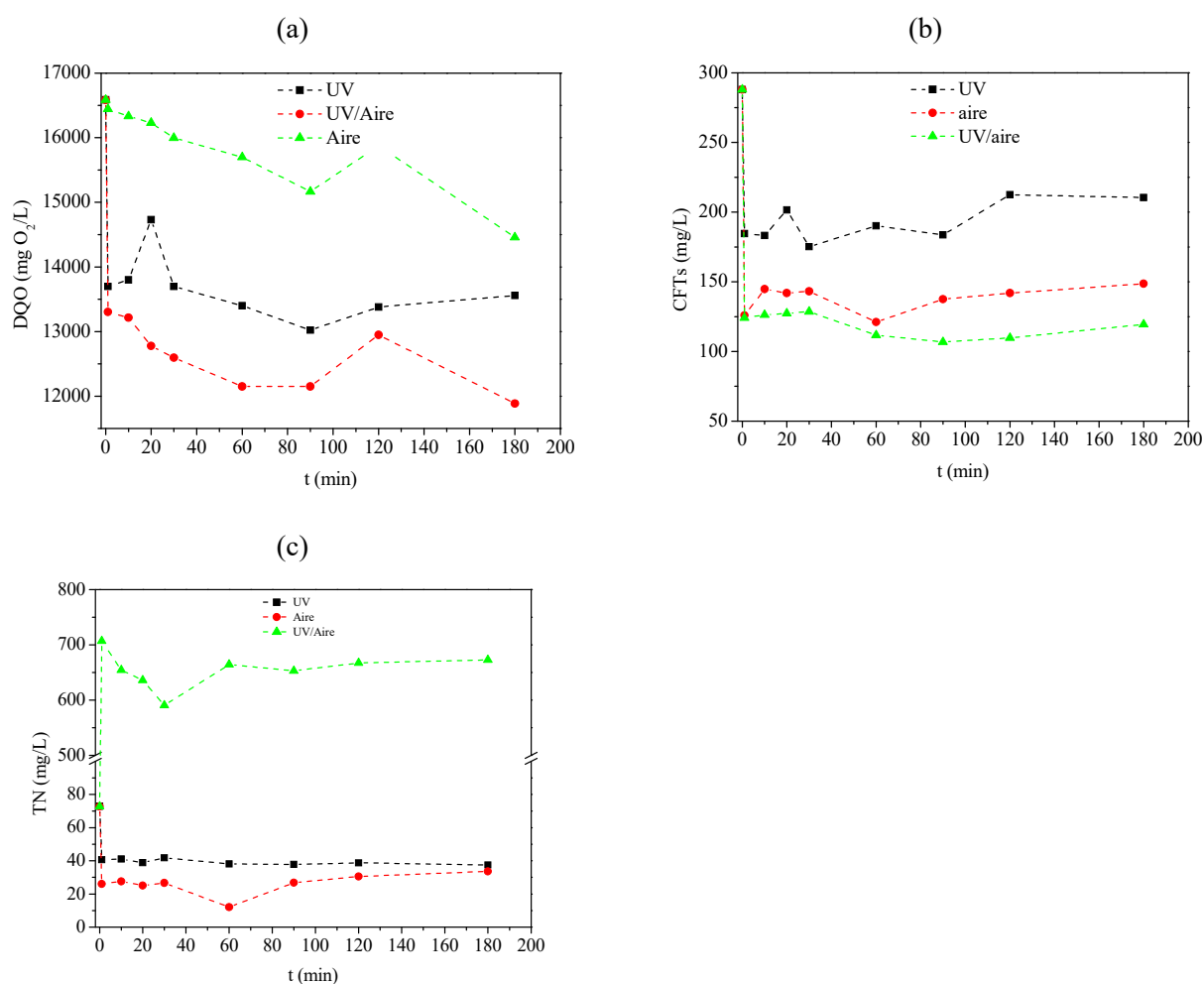


Figura 6.24. Degradación de la materia orgánica presente en las ARA aplicando diferentes sistemas de oxidación (UV, aire solo y UV/aire). Condiciones comunes de operación: DQO inicial = 16586 mg O₂/L, T = 20 °C, velocidad de agitación = 700 rpm. Condiciones específicas de operación: pH = 4,3 (aireación) o pH = 3 (UV y UV/Aire).

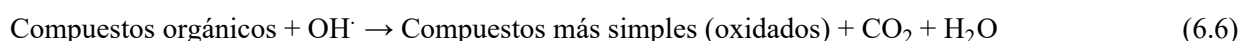
En el caso de la aireación directa, puede observarse que el aire promueve degradación rápida en el primer minuto pero despreciable frente a la DQO presente, luego se produce una degradación más lenta (Figura 6.24.a). El orden de degradación de la materia orgánica de mayor a menor ha sido el siguiente:

- DQO: el sistema combinado aire/UV (25,6%), fotólisis (20,0%) y aireación directa (5,66%).
- CFTs: el sistema combinado aire/UV (60,0%), aireación directa (50,5%) y fotólisis (32%).
- NT: aireación directa (54,4%), fotólisis (48,0%). Sin embargo, se registra generación de nitrógeno (673,1%) en el caso del sistema combinado UV/aire. Hecho que puede ser justificado considerando que la radiación UV y en presencia del aire a longitudes de onda inferiores a 250 nm (longitudes emitidas por la lámpara utilizada) puede producir ozono y óxidos de nitrógeno, y puede convertir hidrocarburos clorados, si están presentes, en fosgeno y cloruro de hidrógeno. Finalmente dichos óxidos de nitrógenos en presencia de UV pueden ser transformados en H_2O y N_2 (Leach y Fraim, 2009).

6.2.2. Sistema UV/ H_2O_2

En vista de los resultados anteriores, la fotólisis de las ARA es insuficiente para degradar la mayor parte de la materia orgánica sobre todo en el caso de las ARA con una carga orgánica elevada. En este sentido, se ha estudiado el sistema combinado UV/ H_2O_2 con el fin de determinar su alcance en la degradación de la materia orgánica de las ARA. El uso del H_2O_2 como oxidante se debe al su disponibilidad económica y por su potencial de oxidación.

Así además de conseguir que las moléculas orgánicas se exciten por absorción de luz UV degradándose fotoquímicamente, la fotólisis del agua oxigenada promueve la formación de radicales OH^\bullet . Estos radicales reaccionan con la materia orgánica del ARA compuesta por azúcares, ácidos orgánicos, lípidos, alcoholes, polifenoles, taninos, antocianinas y catequinas (Mishra, 2009; Kiritsakis y Shahidi, 2017). El tratamiento por UV/ H_2O_2 cambia la distribución del peso molecular y la estabilidad de la materia orgánica natural (Bazri et al. 2012) de manera que los compuestos orgánicos se transforman en productos más simples, agua y CO_2 (Hodaifa et al., 2015):



Por otro lado, la adición de H_2O_2 al proceso de fotólisis por luz UV aumenta los costes de operación del tratamiento de las aguas (Gulsen y Turan, 2004; Zhang et al., 2005) por lo que se pretende optimizar al máximo su uso. Para ello, la dosis requerida para una degradación óptima se puede estudiar en términos de pureza (% H_2O_2 , p/v) del reactivo inicial o en términos de concentración del reactivo (mg H_2O_2 /L).

6.2.2.1. Influencia de la concentración inicial de la disolución H_2O_2 añadida

En condiciones de estequiometría $DQO/H_2O_2 = 1$, se ha estudiado la influencia de la concentraciones iniciales de H_2O_2 (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 y 30,0%, p/v) en el tratamiento de las ARA mediante el sistema UV/ H_2O_2 .

La Figura 6.25 muestra la oxidación de la materia orgánica presente en las ARA usando el tratamiento de luz UV y el sistema UV/H₂O₂ usando la misma cantidad de H₂O₂ (100% estequiométrica) pero adicionada en soluciones de distinta pureza (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 y 30,0%). Los resultados en términos de TC, TOC y NT obtenidos se pueden ver en la Figura 6.25.

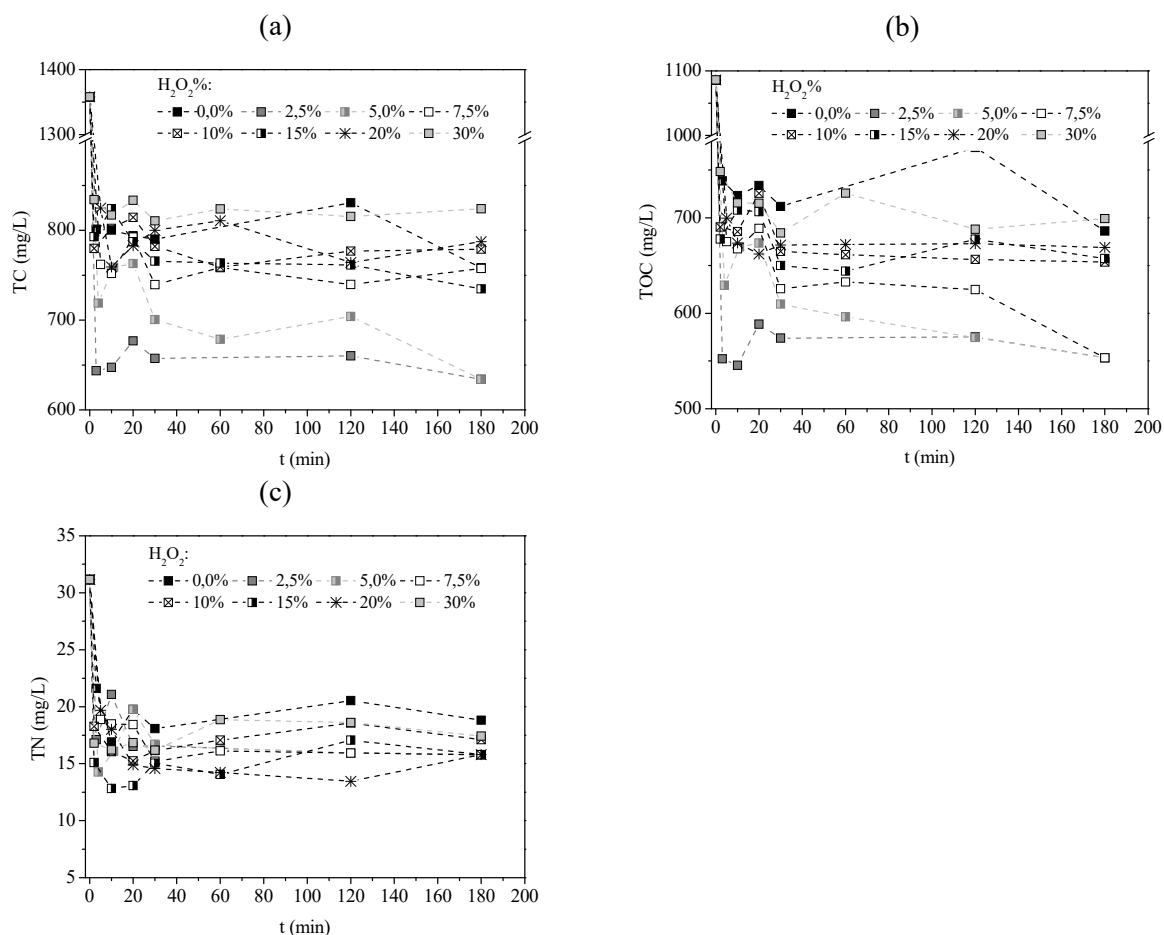


Figura 6.25: Comportamiento de los valores de TC, TOC y NT de las ARA durante el tratamiento mediante el sistema UV/H₂O₂. Condiciones de operación: DQO inicial = 1937 mg O₂/L, [H₂O₂] = 4,1 g/L, pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

El comportamiento es similar al observado durante el tratamiento por fotólisis donde hay una caída brusca en los primeros minutos de los valores de TOC, TC y TN y posteriormente se mantiene constante. Además, a partir de la Fig. 6.25 se puede deducir que la combinación UV/H₂O₂ mejora la oxidación química y que los mejores resultados de la degradación se han alcanzado al operar con soluciones de H₂O₂ con una pureza menor al 7,5% (p/v). Así se obtienen valores máximos medios de degradación de TOC de 47,3; 46,3 y 42,3 para 2,5; 5 y 7,5% respectivamente, y unos valores finales de TOC de 573- 609 mg/L. Este hecho, puede ser explicado por el efecto scavenging conocido ya en las reacciones de Fenton. Teóricamente, el efecto scavenging está producido por el uso de elevadas concentraciones iniciales de H₂O₂ lo que conlleva a la formación de especies tales como hidroperóxidos y radicales orgánicos menos

reactivas. La presencia de estos grupos hace que descienda la eficiencia de la reacción debido a la menor formación de los grupos hidroxilo (Nickheslat et al., 2013).

En la Tabla 6.12 se recogen los porcentajes de eliminación de otros parámetros de calidad fundamentales: DQO, CFTs y Turbidez. La degradación de compuestos fenólicos es máxima cuando no se usa agua oxigenada (91,1%) y mínima al usar H_2O_2 30% (66,4%). Los compuestos fenólicos secuestran los grupos OH^\bullet con su átomo reactivo de H (Yu et al., 2008) sin ser degradados y además impiden que esos grupos reaccionen con nuevas moléculas orgánicas. Por ello, al usar soluciones de alta pureza en H_2O_2 la degradación de materia orgánica es menor (Tabla 6.12). Los compuestos fenólicos son uno de los compuestos más importantes presentes en las ARA. Su eliminación es crucial si se quiere combinar con una operación biológica, ya que inhiben el crecimiento microbiano (Kobayashi y Rittmann, 1982) o en el caso de verter las ARA tratadas a ríos, a estaciones depuradoras o en caso de su reutilización en riego.

Tabla 6.12. Porcentajes de degradación y valores finales de parámetros de calidad fundamentales para la evaluación de las ARA tras el tratamiento por los sistemas UV y UV/ H_2O_2 a diferentes concentraciones de H_2O_2 . Condiciones de operación: DQO inicial = 1937 mg O_2 /L, CFTs = 39,3 mg/L, turbidez = 108 FTU, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 4,1 g/L, pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

% H_2O_2 (p/v)	Concentraciones finales obtenidas			%Degradación		
	DQO (mg O_2 /L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	DQO	CFTs	Turbidez
0	1553	3,5	32,7	19,8	91,1	69,7
2,5	1000	5,6	7,18	48,3	85,8	93,4
5	1128	7,6	7,14	41,8	80,7	93,4
7,5	1356	9,6	10,4	30,0	75,6	90,4
10	1420	11,8	191,1	26,7	70,0	<0
15	1802	11,9	152	6,95	69,7	<0
20	1824	12,9	340,8	5,85	67,2	<0
30	1901	13,2	494,3	1,88	66,4	<0

La Organización Mundial de la Salud (WHO) recomienda unos valores de fenoles en agua < 2 μg de fenoles/L tras los tratamientos de agua convencionales. Si nos basamos en los valores estándar de la USEPA, se requiere una concentración de 0,3 mg de fenoles/L para uso humano y 2,6 mg/L para piscifactorías. Sin embargo, para los estándares Japoneses, el nivel permitido de fenoles en los efluentes es de 5 mg/L (Nickheslat et al. 2013). En este sentido, los resultados obtenidos muestran la eficiencia de la luz ultravioleta en la degradación de compuestos fenólicos. Sobre todo, en el caso de la luz ultravioleta sin H_2O_2 adicionada, es muy efectiva obteniéndose valores finales de 3,5 mg/L (91,1% de eliminación) estando dentro de los estándares Japoneses. En general, se observa que a medida que se aumenta la concentración de la disolución añadida de H_2O_2 la degradación de los compuestos fenólicos es menor.

Estos resultados indican que existe una reducción importante de la carga contaminante de las ARA. Lo que significa que ambos sistemas son interesantes, si se integran en un proceso completo de tratamiento de las ARA, por ejemplo, para reducir la carga contaminante inicialmente antes de pasarlas a un tratamiento biológico. Esta efectividad se da debido a que el H_2O_2 presenta un coeficiente de absorción de

la luz mayor en el rango UV concretamente entre 200-250 nm (Legrini et al., 1993) que en el visible (Figura 6.26). En el anexo I de esta Tesis Doctoral, se puede ver los espectros de emisión de cada una de las lámparas utilizadas, en los cuales se detectan picos de emisión entre 200-250 nm.

En cuanto a la degradación del contenido en TN, se ha obtenido un porcentaje promedio de eliminación ($17,4 \pm 1,5\%$) similar en ambos tipos de tratamientos (UV y UV/H₂O₂). La degradación del nitrógeno orgánico y su relación con la reducción del color de las ARA pueden justificarse considerando el estudio realizado por Dwyer et al., (2008). Este estudio se basó en la degradación de melanoidina (compuesto orgánico nitrogenado) usando el sistema UV/H₂O₂. La mayor parte de la mineralización en este caso para una matriz de 3300 mg/L de melanoidina se alcanzó usando 2 g/L de H₂O₂ con un 32% de degradación. La melanoidina es un compuesto polímero heterociclo con insaturaciones que aporta un color pardo a las aguas y se genera por la reacción de hidratos de carbono y aminoácidos (reacción de Maillard) en procesos alimentarios a altas temperaturas (Maillard 1912).

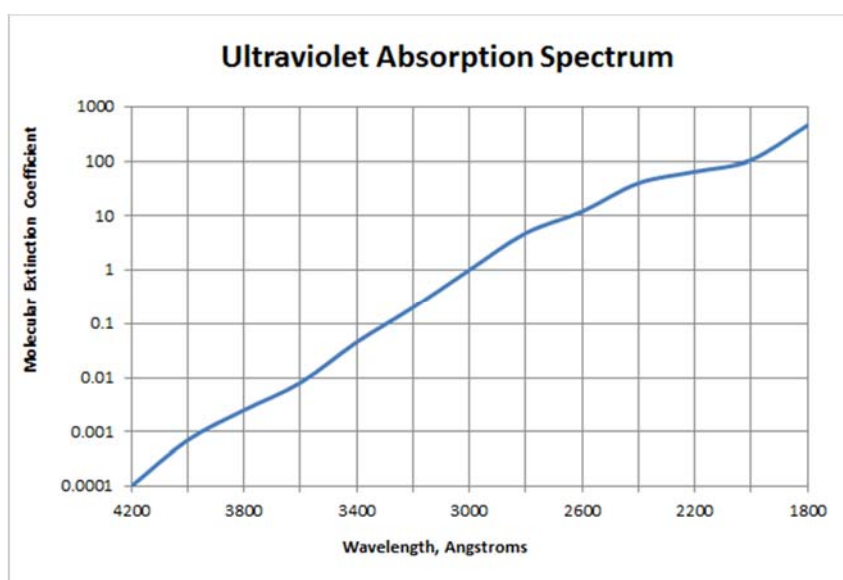


Figura 6.26. Coeficiente de extinción molar en función de la longitud de onda para el espectro de absorción de la luz ultravioleta ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$). Fuente: <http://www.h2o2.com/technical-library/physical-chemical-properties/radiation-properties/default.aspx?pid=65&name=Ultraviolet-Absorption-Spectrum>.

Los autores concluyeron que el color se debe principalmente a las insaturaciones presentes en las estructuras complejas carbonadas de los heterociclos nitrogenados. Así mismo, el sistema UV/H₂O₂ rompe estos dobles enlaces de los compuestos de alto peso molecular ($>10 \text{ KDa}$) y los transforman en compuestos orgánicos residuales más sencillos como amonio o nitrógeno gas ($<1 \text{ KDa}$), reduciendo así la intensidad de color de las aguas. Sin embargo, en el tema que trata esta Tesis Doctoral, usando el doble de agua oxigenada se ha obtenido casi la mitad de degradación de los compuestos nitrogenados. Las aguas residuales de las almazaras cuentan con otro tipo de pigmentos (clorofilas y carotenoides). Donde principalmente, el nitrógeno forma parte en la estructura de las clorofilas. Además la pequeña degradación de contenido de nitrógenos puede darnos pista del alcance que tiene las especies reactivas del

oxígeno en la rotura de dobles enlaces de otras estructuras complejas a las condiciones de operación adoptadas.

6.2.2.2. Efecto de diferentes estequiometrias de reacción (H_2O_2 -DQO)

Se ha estudiado la influencia de la estequiometria de reacción H_2O_2 -DQO utilizando un agua residual con una carga orgánica igual a DQO inicial = 7572 mg O_2 /L (M15). Según la estequiometria de reacción la cantidad de agua oxigenada necesaria es de 14,8 g/L. Por ello, se ha estudiado el efecto de la estequiometria empleando las siguientes concentraciones del oxidante (6,20; 10,3; 14,8; 21,5; 23,4; 33,5; 40,5; 57,4 g/L). Dichas concentraciones corresponden a los siguiente valores estequiométricos = 45, 75, 100, 155, 170, 240, 295 y 410%. Los resultados de la degradación de la materia orgánica (M15) en términos de TC, TOC y TN se muestran en la Figura 6.27.

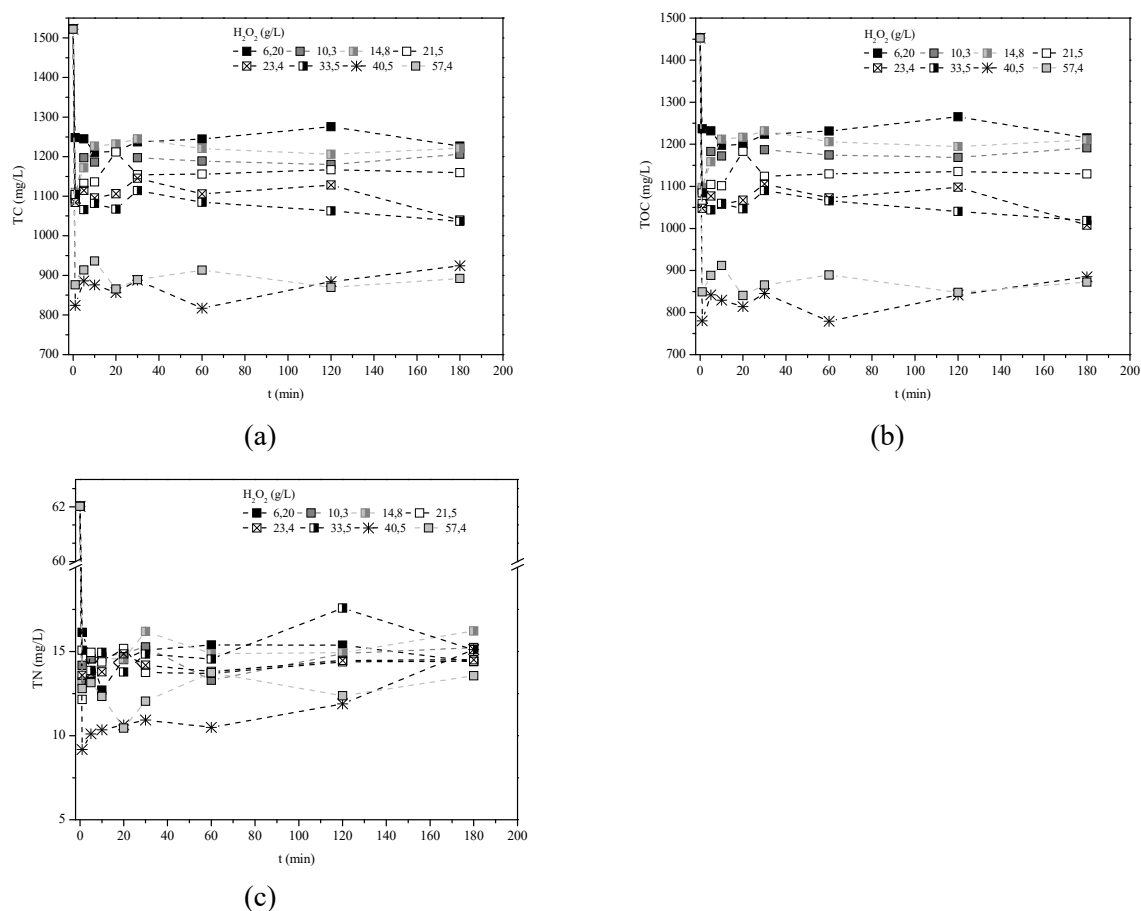


Fig. 6.27. Variación en los valores de TC (a), TOC (b) y TN (c) a lo largo de la fotooxidación utilizando el (UV/ H_2O_2). Condiciones de operación: Concentración de la disolución de H_2O_2 adicionada = 7,5 % (p/v), DQO_0 = 7572 mg O_2 /L, pH = 3,0; T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

Como puede observarse en la Figura 6.27 (a) y (b) a medida que se aumenta la concentración de H_2O_2 el porcentaje de degradación de TC y TOC aumenta. Así para las concentraciones ensayadas por debajo de la estequiometria los %TC, % TOC, %TN, DQO, %CFTs, %Turbidez eliminados alcanzan valores de 20,0; 18,0; 76,0; 51,5; 72,0 y 93,0% similares a los porcentajes de eliminación empleando una

estequiometría 100% (Tabla 6.13). Al usar concentraciones superiores de H_2O_2 la degradación aumenta sobre todo a partir de concentraciones superiores al doble de la estequiometría. Sin embargo, el aumento no sigue la misma tendencia en su incremento (Figura 6.28). Hasta concentraciones que representan el 75%, la degradación del H_2O_2 residual aumenta drásticamente. A partir de entonces, la desaparición del H_2O_2 residual aumenta pero más lentamente.

Tabla 6.13 Porcentajes de eliminación final determinados para los diferentes parámetros lo largo de los experimentos de fotooxidación (UV/ H_2O_2). Condiciones de operación: concentración del H_2O_2 adicionada = 7,5% (p/v), $DQO_0 = 7572$ mg O_2 /L, pH = 3,0; T = 20 °C y Velocidad de agitación = 600 rpm.

Estequiometría	H_2O_2	%Eliminación					
		TC	TOC	NT	DQO	CFTs	Turbidez
45	6,20	18,9	15,9	76,5	51,3	71,5	92,7
75	10,3	21,7	19,7	76,3	52,2	72,4	92,9
100	14,8	19,5	18,0	75,4	53,0	72,9	97,3
155	21,5	23,5	22,9	76,9	57,6	76,2	97,3
170	23,4	27,5	26,6	77,0	51,8	80,8	96,3
240	33,5	29,4	27,3	75,6	58,9	82,2	95,8
295	40,5	42,6	43,1	81,4	62,3	82,7	98,0
410	57,4	41,3	37,6	80,0	66,5	84,9	98,7

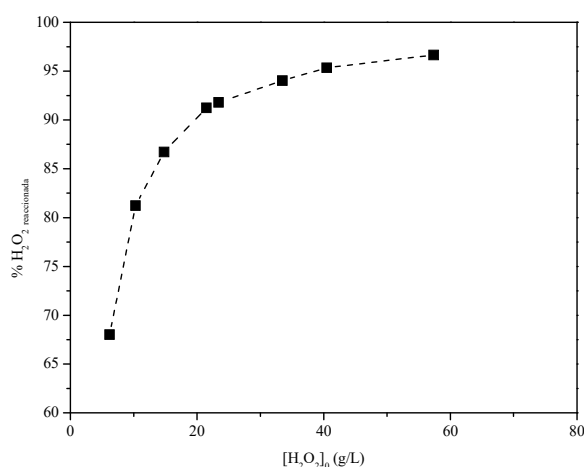


Figura 6.28 Relación entre el agua oxigenada que ha reaccionado (% H_2O_2) y la concentración de agua oxigenada usada $[H_2O_2]$. Condiciones de operación: (UV/ H_2O_2), $DQO_0 = 7572$ mg O_2 /L, pH=3,0; $T^a = 20$ °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

Algunos investigadores han concluido que a concentraciones superiores de H_2O_2 por encima de la concentración con la que se alcanza la degradación máxima los porcentajes de degradación de la materia orgánica son inferiores. Esto puede ser explicado debido al efecto “scavenging” donde los radicales OH^\bullet

formados en grandes cantidades, dimerizan fácilmente formando de nuevo H_2O_2 la cual reacciona con nuevos radicales OH^\bullet dando lugar a hidroperoxirradicales que poseen mucha menos reactividad y por tanto producen menor degradación oxidativa del sustrato orgánico (Legrini et al., 1993).

En este sentido, Dwyer et al. (2008) obtuvieron resultados similares en el tratamiento de la melanoidina utilizando el sistema (UV/ H_2O_2) y sugirieron que la lámpara usada en su estudio (lámpara de mercurio 60 W UV-C, 253.7 nm) tenía una energía máxima de emisión que limita la creación de radicales hidroxilo y por ello la degradación va en aumento hasta que, en un momento dado, se mantiene prácticamente constante. En este trabajo, dado que la degradación continúa subiendo aunque suavemente puede ser justificada por el efecto scavenging.

Finalmente, en cuanto a valores finales podíamos remarcar que a pesar de la elevada degradación de fenoles y DQO y usando la máxima concentración de H_2O_2 (57,4 g/L), los parámetros de calidad final del agua (TOC = 870 mg/L; TC = 892 mg/L; IC = 21,9 mg/L; TN = 13,2 mg/L; DQO = 2808 mg O_2 /L; CFTs = 37,2 mg/L; Turbidez = 17,1 mg/L) no alcanzan los límites establecidos por la legislación para su vertido o reutilización.

6.2.2.3. Comparación entre los diferentes sistemas de oxidación UV/ H_2O_2 vs. UV ó H_2O_2

La comparación se ha abordado desde el punto de la cinética de la reacción. En todos los experimentos de oxidación utilizando H_2O_2 , la variación del grado de conversión frente al tiempo de reacción se ha ajustado al modelo de pseudo-primer orden de Lagergren (1898) mediante el uso del programa OriginPro 8.0. La Tabla 6.14 muestra los parámetros cinéticos obtenidos.

Tabla 6.14. Determinación de los parámetros cinéticos de la fotodegradación de las ARA utilizando los sistemas UV y UV/ H_2O_2 . Condiciones de operación: % H_2O_2 = 10%; Esteq: 100%; pH = 3,0; T = 20 °C y velocidad de agitación = 700 rpm.

Tratamiento	$X_{\text{TOC/Exp. max}}$	Modelo Pseudo-primer orden			
		K l/min	$X_{\text{TOC, max}}$	RSS	R^2
UV	0,252	3,72	0,246	$1,02 \cdot 10^{-3}$	0,979
H_2O_2	0,490	2,67	0,480	$9,93 \cdot 10^{-4}$	0,995
UV/ H_2O_2	0,426	37,9	0,431	$4,17 \cdot 10^{-3}$	0,972

En los experimentos control por fotólisis (UV), la degradación de los compuestos orgánicos en términos de conversión del TOC muestra un valor máximo de conversión igual a 0,252. En el experimento control del sistema UV/ H_2O_2 la conversión del TOC fue casi el doble $X_{\text{TOC}} = 0,426$. Además, en este sistema de oxidación la constante de degradación se incrementó de 3,72 a 37,9 (L/min). Este hecho puede ser explicado considerando la presencia de peróxido de hidrógeno y la generación de radicales hidroxilo por la fotólisis de luz UV que aceleran la degradación de la materia orgánica.

En el caso del sistema H_2O_2 , se optó por estudiar su degradación a concentraciones de la estequiometría (~ 30 g/L). A estas condiciones, la degradación era prácticamente la misma 0,49 que la del sistema UV/ H_2O_2 pero presentaba una constante de degradación mucho menor 2,67.

Numerosos investigadores coinciden en el uso de H_2O_2 como agilizador de la generación de radicales OH^\bullet en el tratamiento de las ARA por los procesos avanzados de oxidación (PAOs). A modo de ejemplo, El Hajjouji et al., (2008) comparó el sistema UV/ TiO_2 para el tratamiento de ARAs con una DQO = 1350 ± 4 mg O_2/L (tras ser diluida y filtrada). Una conversión de DQO = 0,22 fue obtenida tras 24 h de tratamiento. Tras añadir H_2O_2 la conversión de DQO se elevó hasta 0,76. Resultados similares fueron obtenidos a escala industrial por (Gernjak et al. 2004) donde compararon (entre otras cosas) los sistemas $\text{TiO}_2/\text{solar-UV}$ y $\text{TiO}_2/\text{solar-UV}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en reactores de 30 L de capacidad. Los experimentos usando oxidante alcanzaron un 13% más en la degradación de materia orgánica. Todos estos resultados, claramente soportan la necesidad de adicionar un agente donador de grupos OH como es el H_2O_2 a las reacciones de fotooxidación, lo que mejoraría en gran medida la degradación de materia orgánica.

En el caso de la degradación de compuestos fenólicos totales, el comportamiento de todos los sistemas es similar, con una degradación instantánea en los primeros minutos del orden de 68,6%, 75% y 81,7% para los sistemas UV, H_2O_2 y UV/ H_2O_2 , respectivamente (Figura 6.29).

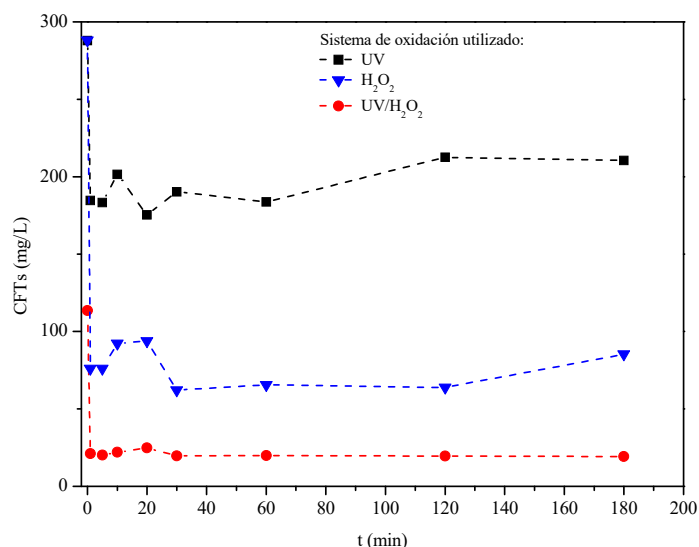


Figura 6.29. Fotodegradación de los compuestos fenólicos totales de las ARA por diferentes sistemas de oxidación: UV, H_2O_2 y UV/ H_2O_2 . Condiciones de operación: concentración de H_2O_2 inicial = 10% p/v, pH=3,0; T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

En la Tabla 6.15 se muestran los parámetros de calidad del agua tratada final obtenida. Los porcentajes de eliminación finales alcanzados por cada sistema de fotodegradación han sido:

- i) En el sistema UV, se ha registrado un porcentaje promedio de eliminación bajo para los parámetros COD, TC, TOC y CFTs de 17,6; 31,1; 28,6 y 35,5% respectivamente. Medio para la degradación de TN (45%) y Turbidez (44,7%).
- ii) Estos porcentajes de degradación mejoran al usar el sistema de H_2O_2 sola a una concentración igual a la estequiometría. COD, TC, TOC, CFTs y Turbidez se reducen ahora en un 43,5;

45,7; 48,1 y 73,3% respectivamente. Sin embargo el TN se fija y aumenta su concentración hasta valores de 474 mg/L.

- iii) Para el sistema UV/H₂O₂ la reducción de la DQO, CFTs y turbidez aumentan hasta valores de 48,0; 76,7 y 83,7%. Sin embargo, los porcentajes de degradación del TOC y TC se reducen en valores de en torno al 30%. En este caso el TN se reduce en un 67%.

Tabla 6.15. Calidad del agua final de las ARA C4 tratadas por los sistemas UV, UV/H₂O₂ y H₂O₂. Condiciones comunes de operación: DQO inicial = 16586 mg O₂/L, %H₂O₂ = 10%; pH=3,0; T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

Sistema	Calidad final de las aguas					
	DQO	TC	TOC	TN	Turbidez	TPCs
UV	13560	2988	2972	37,5	1870	187
H ₂ O ₂	8799	2438	2254	474	814	85,4
UV/H ₂ O ₂	9011	3041	2970	25,5	596	68,0

6.2.3. El sistema UV/aire/H₂O₂

Como se ha visto anteriormente, la aireación mejora la degradación del tratamiento por UV. Por ello, se ha estudiado el efecto del aire en otros sistemas de oxidación en presencia de un oxidante fuerte como es el agua oxigenada. La Tabla 6.16 muestra los resultados obtenidos a partir de los sistemas de oxidación UV/H₂O₂ y UV/aire/H₂O₂.

Tabla 6.16. Porcentajes de eliminación y valores finales de los parámetros principales de caracterización de las ARA tras su tratamiento con diferentes sistemas UV/H₂O₂ y UV/aire/H₂O₂. Condiciones comunes de operación: Agua inicial utilizada DQO inicial = 16586 mg O₂/L (C4), %H₂O₂ adicionada = 10%; H₂O₂ = 35 g/L, pH = 3,0; T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

Sistemas	Valores finales					%Degradación				
	DQO (mg/L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)	TOC (mg/l)	NT (mg/L)	DQO	CFTs	Turbidez	TOC	TN
UV/H ₂ O ₂	9011	68	596	2970	25,5	45,7	76,4	80,6	30,2	65,0
UV/aire/H ₂ O ₂	7060	43,2	286	2111	442	57,4	85,0	90,7	50,4	-

Se observa que en los parámetros DQO, CFTs y turbidez el uso del aire aumenta la degradación en torno a 21,7%, 36,5% y 52,0%, respectivamente. Además, en el caso de la degradación del TOC se incrementa en un 40,1%.

6.2.4. Análisis de toxicidad

Los ensayos de toxicidad realizados para la ARA bruta (C4) y tratada con los diferentes sistemas de oxidación UV, UV/aire, H₂O₂ y H₂O₂/UV bajo las condiciones de pH = 3 y [H₂O₂] = 35,2 mg/L (Tablas 5.9; 5.15b; 5.16b y 5.33b) muestran una toxicidad del 100% para *D. magna* antes y después de los distintos tratamientos realizados. Lo que implica que los tratamientos llevados a cabo no son suficientes

para reducir la toxicidad del agua residual. De hecho altos valores de materia orgánica y compuestos fenólicos siguen presentes en el agua final tratada.

6.2.5. Bibliografía

- Abood AR, Bao J, Du J, Zheng D, Luo Y (2014). Non-biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration. *Waste Manage*, 34(2):439-447.
- Bazri MM, Barbeau B, Mohseni M (2012). Impact of UV/H₂O₂ advanced oxidation treatment on molecular weight distribution of NOM and biostability of water. *Water Res.* 46:5297-5304
- Czaplicka M. (2006). Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. *J Hazard Mater-B*, 134:45–59.
- Dehghani MH, Karimi B, Rajaei MS (2016). The effect of aeration on advanced coagulation, flotation and advanced oxidation processes for color removal from wastewater. *J Mol Liq*, 223:75-80.
- Dhaka S, Kumar R, Khan MA, Paeng KJ, Kurade MB, Kim SJ, Jeon BH (2017). Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. *Chem Eng J*, 321:11-19.
- Dong H, Qiang Z, Hu J, Qu J (2017). Degradation of chloramphenicol by UV/chlorine treatment: Kinetics, mechanism and enhanced formation of halonitromethanes. *Water Res*, 121:178-185.
- Dwyer J, Kavanagh L, Lant P. (2008). The degradation of dissolved organic nitrogen associated with melanoidin using a UV/H₂O₂ AOP. *Chemosphere*, 71(9):1745-1753
- Dubber D, Gray NF (2010). Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. *J Environ Sci Heal-A*, 45(12): 595-1600.
- El Hajjouji H, Barje F, Pinelli E, Bailly JR, Richard C, Winterton P, Revel JC, Hafidi M (2008). Photochemical UV/TiO₂ treatment of olive mill wastewater (OMW). *Bioresource Technol*, 99(15):7264-7269.
- Evans P, Jahangir Chowdhury M, Mathiews B, Schmalzl K, Ayer S, Kiguchi M, Kataoka Y (2005) Weathering and surface protection of wood. Edit. Kutz, Myer. *Handbook of environmental degradation of materials*. William Andrews Inc 2005.
- Gao ZC, Lin YL, Xu B, Pan Y, Xia SJ, Gao NY, Chen M (2017). Degradation of acrylamide by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Chemosphere*, 187:268-276.
- Gernjak W, Maldonado MI, Malato S, Caceres J, Krutzler T, Glaser A, Bauer R (2004). Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton. *Sol Energy*, 77:567–572.

- Gulsen H, Turan M (2004). Treatment of sanitary landfill leachate using a combined anaerobic fluidized bed reactor and Fenton's oxidation. *Environ Eng Sci*, 21(5):627-636.
- Hodaifa G, Agabo C, Moya AJ, Pacheco R, Mateo S (2015). Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by UV-Light and UV/H₂O₂. *Int J Green Technol*, (1):46-53.
- Hou S, Ling L, Shang C, Guan Y, Fang J (2017). Degradation kinetics and pathways of haloacetonitriles by the UV/persulfate process. *Chem EngJ*, 320:478-484.
- Kiritsakis A, Shahidi F (2017). *Olives and Olive Oil as Functional Foods: Bioactivity, Chemistry and Processing*. John Wiley & Sons 2017.
- Kobayashi H, Rittmann BE, (1982) Microbial removal of hazardous organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 16:170–181.
- Komnitsas K, Zaharaki D, (2012). Pre-treatment of olive mill wastewaters at laboratory and mill scale and subsequent use in agriculture: Legislative framework and proposed soil quality indicators. *Resour Conserv Recyc* 69:82-89.
- Lafi WK, Shannak B, Al-Shannag M, Al-Anber Z, Al-Hasan M (2009). Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Sep Purif Technol*, 70(2):141-146.
- Leach JT, Fraim ML (2009). Controlled spectrum ultraviolet radiation pollution control process. United States Patent 7498009.
- Legrini O, Oliveros E, Braun AM (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 93(2):671-698.
- Liu W, Zhang Z, Yang X, Xu Y, Liang, Y. (2012). Effects of UV irradiation and UV/chlorine co-exposure on natural organic matter in water. *Sci Total Environ*, 414:576-584.
- Lu X, Shao Y, Gao N, Chen J, Zhang Y, Xiang H, Guo Y (2017). Degradation of diclofenac by UV-activated persulfate process: Kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments. *Ecotoxicol Environ Saf*, 141:139-147.
- Maillard LC. (1912). Action des acides amines sur les sucres; formation de melanoidines par voie méthodique (Action of Amino Acids on Sugars. Formation of Melanoidins in a Methodical Way). *Compt. Rend.* 154:66.
- Mancinelli, RL, McKay C (1988). The evolution of nitrogen cycling. *Orig. Life Evol. Biosph.* 18:311-325
- Mishra CSK. (2009). *Biotechnology applications*. IK International Pvt Ltd.

- Montanaro D, Lavecchia R, Petrucci E, Zuorro A (2017). UV-assisted electrochemical degradation of coumarin on boron-doped diamond electrodes. *Chem Eng J*, 323:512-519.
- Moreira AJ, Borges AC, Gouvea LF, MacLeod TC, Freschi GP (2017). The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis. *J Photochem Photobiol-A*, 347:160-167.
- Nogueira V, Lopes I, Freitas AC, Rocha-Santos TAP, Gonçalves F, Duarte AC, Pereira R (2015). Biological treatment with fungi of olive mill wastewater pre-treated by photocatalytic oxidation with nanomaterials. *Ecotoxicol Environ Saf*, 115:234-242.
- Nickheslat A, Amin MM, Izanloo H, Fatehizadeh A, Mousavi SM (2013). Phenol photocatalytic degradation by advanced oxidation process under ultraviolet radiation using titanium dioxide. *J Environ Public Health*, 2013.
- Sekiguchi K, Kudo T, Sankoda K (2017). Combined sonochemical and short-wavelength UV degradation of hydrophobic perfluorinated compounds. *Ultrason Sonochem*, 39:87-92.
- Sivagami K, Sakthivel KP, Nambi IM (2017). Advanced Oxidation Processes for the treatment of tannery wastewater. *J Environ Chem Eng*, 6(3):3656-3663.
- Stets S, do Amaral B, Schneider JT, de Barros IR, de Liz MV, Ribeiro RR, Nagata N, Peralta-Zamora P (2017). Antituberculosis drugs degradation by UV-based advanced oxidation processes. *J Photochem Photobiol-A*, 353:26-33.
- Trigo-Rodriguez JM, Raulin F, Muller C, Nixon C, (2013). The early evolution of the atmospheres of terrestrial planets. Springer 2013.
- Von Sonntag C (2008) Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. *Water Sci Technol*, 58(5):1015-21.
- Wan HB, Wong MK, Mok CY (1994). Comparative study on the quantum yields of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution. *J Agr Food Chem*, 42(11):2625-2630.
- Wang F, Wang W, Yuan S, Wang W, Hu ZH (2017a). Comparison of UV/H₂O₂ and UV/PS processes for the degradation of thiamphenicol in aqueous solution. *J Photochem Photobiol-A*, 348:79-88.
- Wang AQ, Lin YL, Xu B, Hu CY, Xia SJ, Zhang TY, Chu WH, Gao NY (2017b). Kinetics and modeling of iodoform degradation during UV/chlorine advanced oxidation process. *Chem Eng J*, 323:312-319.
- Wu Z, Guo K, Fang J, Yang X, Xiao H, Hou S, Kong X, Shang C, Yang X, Meng F, Chen, L (2017). Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process. *Water Res*, 126:351-360.

- Yao H, Pei J, Wang H, Fu J (2017). Effect of Fe (II/III) on tetracycline degradation under UV/VUV irradiation. *Chem Eng J*, 308:193-201.
- Yu F, Xu D, Lei R, Li N, Li KA (2008). Free-radical scavenging capacity using the fenton reaction with rhodamine B as the spectrophotometric indicator. *J Agr Food Chem*, 56(3):730-735.
- Zhang H, Choi HJ, Huang CP (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *J Hazard Mater*, 125(1):166-174.

Otras referencias de consulta

- Bourgeois W, Burgess J, Stuetz R (2001). On-line monitoring of wastewater quality: a review. *J Chem Technol Biotechnol*, 76(4):337-348.
- Xiuyi Hua XS (2011). The factors affecting the correlation between TOC and COD. En S. L. David Jin, *Advances in Computer Science, Intelligent Systems and Environment Springer 2011*, 2.
- Company GE. (2015). Correlating Total Organic Carbon (TOC) to Biochemical (BOD₅) and Chemical Oxygen Demand . GE Power and Water .Water and Process Technologies.

6.3. CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Es sabido que los catalizadores son compuestos que “aceleran” las reacciones químicas y que el entendimiento de la catálisis conlleva el estudio de las interacciones elementales entre los reactivos, catalizadores y las especies activas que se van formando durante las reacciones.

Los catalizadores en las reacciones heterogéneas suelen ser más atractivos desde el punto de vista industrial debido a su fácil recuperación y separación del producto final. Aunque presentan otras dificultades a la hora de su elección y optimización. Concretamente, en la búsqueda de catalizadores sólidos de gran superficie y alto número de sitios activos, donde suelen ocurrir las reacciones químicas. Además, de los problemas de su regeneración y envenenamiento con otros compuestos, especialmente cuando se trabaja en sistemas complejos.

La catálisis homogénea, por lo general, presenta mayor efectividad, ya que el grado de mezcla es superior y no existen barreras de resistencia superficiales. El principal problema que presentan es de carácter operativo a la hora de separar el catalizador líquido de la mezcla reaccionante. En el caso de que la separación y recuperación del catalizador sea sencilla, la catálisis homogénea será la opción preferida desde el punto de vista operativo, considerando los altos rendimientos que se suelen alcanzar.

En la sección anterior, se han obtenido los datos de la constante de equilibrio para el sistema UV/H₂O₂. En todos los casos, la constante de equilibrio $K > 1$ por lo que las reacciones estaban favorecidas. Los catalizadores no modifican el equilibrio de la reacción, pero si aceleran la velocidad a la cual el equilibrio es alcanzado. El catalizador reduce la energía de activación necesaria para que una reacción tenga lugar de forma significativa (Joshi, 2016).

6.3.1 Elección del catalizador

En las fotorreacciones tipo foto-Fenton, los catalizadores a usar suelen ser los iones metálicos de la zona de transición de la tabla periódica tales como: Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺ y Ag⁺. En algunas ocasiones, es necesario el uso de un ligando orgánico o inorgánico para producir un complejo metálico estable que permita operar en un amplio rango de pH. Durante la radiación con luz UV el ión metálico estabilizado se reduce fácilmente generando más cantidad de radicales hidroxilos. Sin embargo, tras la revisión bibliográfica sólo el hierro tiene los mejores porcentajes de degradación de materia orgánica (Wang et al., 2016). En base a lo anterior, en esta Tesis Doctoral la catálisis homogénea (de la reacción de Foto-Fenton) de las ARA se ha centrado en las sales de hierro como catalizadores. Para la selección del catalizador, se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica previa donde se seleccionaron las siguientes cuatro sales de hierro como catalizadores: FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃·H₂O, FeSO₄·7H₂O y Fe(ClO₄)₃·H₂O. La Tabla 6.17 muestra el estado de oxidación, precio y uso de los catalizadores empleados.

La elección del catalizador en la catálisis homogénea, se ha realizado en base a los rendimientos de degradación de las ARA alcanzados. Durante la degradación de la materia orgánica se han analizados los siguientes parámetros de calidad del agua tratada pH, EC, turbidez, TOC, TC, DQO, TN, IC, NT, CFTs, y hierro residual. En todos los experimentos se ha mantenido la relación $[\text{catalizador}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03$ (Hodaifa et al., 2013). Además, para cada catalizador se ha experimentado con disoluciones de H₂O₂ a diferentes concentraciones 5,0; 7,5; 10; 15; 20 y 30% (p/v). En todos los casos, la carga orgánica inicial ha sido en base al valor de DQO = 6-7 g O₂/L .

Tabla 6.17. Estado de oxidación, precio y uso de los catalizadores de hierro empleados.

Catalizador	Estado de oxidación	Precio/proveedor	Aplicaciones
FeCl ₃	Fe ⁺³	38,9 €/Kg Sigma-Aldrich	Coagulación del agua residual (Rana y Suresh, 2017); reduce el ensuciamiento de las membranas en los MBR (Dong et al., 2015); elimina metales pesados en suelos (Guo et al., 2016); eliminación de fosfatos y metales pesados en agua (Balamane-Zizi y Ait-Amara, 2012); oxidación avanzada inmovilizado (Bedia et al., 2017).
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O	Fe ⁺³	176,3 €/kg Honeywell Fluka	Catálisis homo- y heterogénea de oxidación de aguas residuales (Sreeja y Sosamony, 2016).
FeSO ₄ ·7H ₂ O	Fe ⁺²	139 €/Kg Sigma-Aldrich	Oxidación química avanzada (Lofrano et al., 2007); coagulante (Rana y Suresh, 2017)
Fe(ClO ₄) ₃ ·H ₂ O	Fe ⁺³	693 €/kg	Oxidación química avanzada en las ARA (Andreozzi et al., 2008). Síntesis de furanos e indoles por fotodegradación (Krýsová et al., 2003)

Para la correcta interpretación de los resultados experimentales, se han normalizado los parámetros TC, TOC y TN de la siguiente forma:

$$TC_{\text{norm}} = \frac{TC}{TC_0} \quad ; \quad TOC_{\text{norm}} = \frac{TOC}{TOC_0} \quad ; \quad TN_{\text{norm}} = \frac{TN}{TN_0} \quad (6.7)$$

donde TC_{norm}, TOC_{norm} y TN_{norm} representan los valores normalizados de cada parámetro y TC₀, TOC₀ y TN₀ corresponden a los valores de cada parámetro a tiempo cero.

Los porcentajes de eliminación se han calculado, para cada parámetro, de la siguiente manera:

$$\% \text{ Eliminación} = \frac{(\text{Parámetro}_0 - \text{Parámetro}_i)}{\text{Parámetro}_0} \times 100 \quad (6.8)$$

donde ‘Parámetro_i’ representa el valor de cualquier parámetro a cualquier tiempo a lo largo del experimento y ‘Parámetro₀’ corresponde al valor del parámetro a tiempo cero.

La Figura 6.30 muestra la variación del contenido en TC de las aguas residuales frente al tiempo de operación en el caso del uso de FeCl₃ como catalizador en el sistema (Catalizador/UV/H₂O₂). Un comportamiento similar se ha registrado en el resto de los catalizadores de hierro usados. La fotooxidación de las ARA ocurre en dos etapas: la primera una reducción instantánea del carbón total en los primeros 5 min y la segunda es una reducción gradual donde la degradación ocurre de forma más lenta (Figura 6.30).

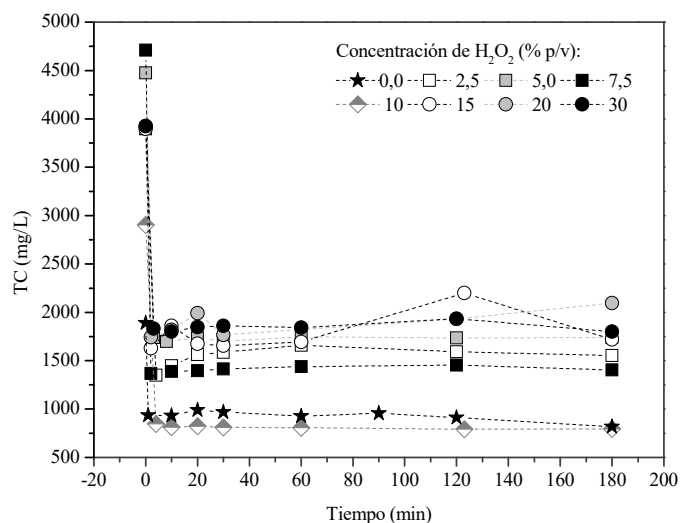


Fig. 6.30. Variación del TC_{norm} con respecto al tiempo de operación para diferentes concentraciones de H_2O_2 en el sistema (Catalizador/UV/ H_2O_2). Condiciones de operación: pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 150 rpm y la relación $[FeCl_3]/[H_2O_2] = 0,03$.

Para todos los catalizadores usados en los experimentos (excepto para el catalizador $Fe(ClO_4)_3 \cdot H_2O$), los mayores porcentajes de reducción de los principales parámetros de calidad de las ARA (DQO, TC, TOC y CFTs) fueron registrados al operar con una concentración del oxidante entre 5 y 10% (p/v), Tabla 6.18. Sin embargo, en el caso del catalizador $Fe(ClO_4)_3 \cdot H_2O$ los porcentajes de degradación óptimos para estos parámetros se alcanzaron al usar concentraciones de oxidante entre 2,5 y 5,0 % (p/v) de H_2O_2 . En cuanto a los porcentajes de eliminación de TN, no se vieron afectados en gran medida por el uso de diferentes concentraciones de H_2O_2 registrado un valor medio en torno al 50-70 %.

En la Figura 6.31 se aprecia la decoloración de las muestras de ARA durante y tras el tratamiento por foto-Fenton, indicando la degradación gradual del color con el transcurso de la reacción de foto-oxidación.

Los resultados muestran, que el uso del catalizador promueve alcanzar porcentajes superiores de degradación respecto al sistema UV/ H_2O_2 donde no se emplea ningún catalizador. Al comparar ambos sistemas en las mismas condiciones de operación (a título de ejemplo, % H_2O_2 = 10% (p/v), velocidad de agitación 600 rpm, temperatura 20 °C, pH = 3, la relación $[Catalizador]/[H_2O_2]$ ratio = 0.03 y $FeCl_3$) la mejora en la reducción de la carga orgánica es un 62,1% en términos de TOC y es un 21,3% en términos de DQO. Además, permite alcanzar altos porcentajes de degradación del TN, CFTs y turbidez de la muestra. Un aumento en los porcentajes de eliminación de todos los parámetros de calidad, también se registra en para el resto de los catalizadores usados.

Tabla 6.18. Porcentajes de degradación media de los parámetros TC, TOC, TN, DQO y CFTs tras el tratamiento de las ARA por FotoFenton a diferentes concentraciones de oxidante. Condiciones de operación: pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 150 rpm y la relación [Catalizador]/[H₂O₂] = 0,03.

Parámetro	%H ₂ O ₂ (p/v)	FeCl ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Fe(ClO ₄) ₃ ·H ₂ O
%TC	2,5	61,8	65,3	65,0	59,1
	5	61,2	69,3	72,1	70,8
	10	71,8	72,0	71,1	52,0
	15	52,5	40,0	32,4	48,8
	20	52,0	44,2	51,0	49,5
	30	53,4	54,0	53,4	52,5
%TOC	2,5	50,4	55,1	55,3	47,5
	5	55,0	74,7	80,6	79,7
	10	80,1	72,5	79,8	45,3
	15	40,0	26,5	20,5	40,0
	20	44,0	34,1	42,2	41,0
	30	45,0	45,8	45,0	44,7
%TN	2,5	57,6	60,6	63,8	60,5
	5,0	59,1	69,5	50,9	52,5
	10	67,9	65,1	69,4	46,0
	15	57,6	50,5	61,0	58,6
	20	98,7	52,8	60,0	59,3
	30	65,0	62,3	59,5	62,2
%DQO	2,5	30,8	40,9	54,0	48,5
	5	56,5	66,0	65,9	70,0
	10	74,3	64,2	61,4	25,8
	15	36,7	47,6	41,8	21,4
	20	20,0	14,6	23,4	16,1
	30	40,0	17,6	14,9	17,6
%CFTs	2,5	55,25	39,7	25,7	56,8
	5	68,3	48,7	36,1	44,8
	10	72,1	34,1	46,1	45,1
	15	68,3	33,4	-	51,0
	20	63,5	31,7	51,2	20,0
	30	41,6	24,6	46,0	24,6

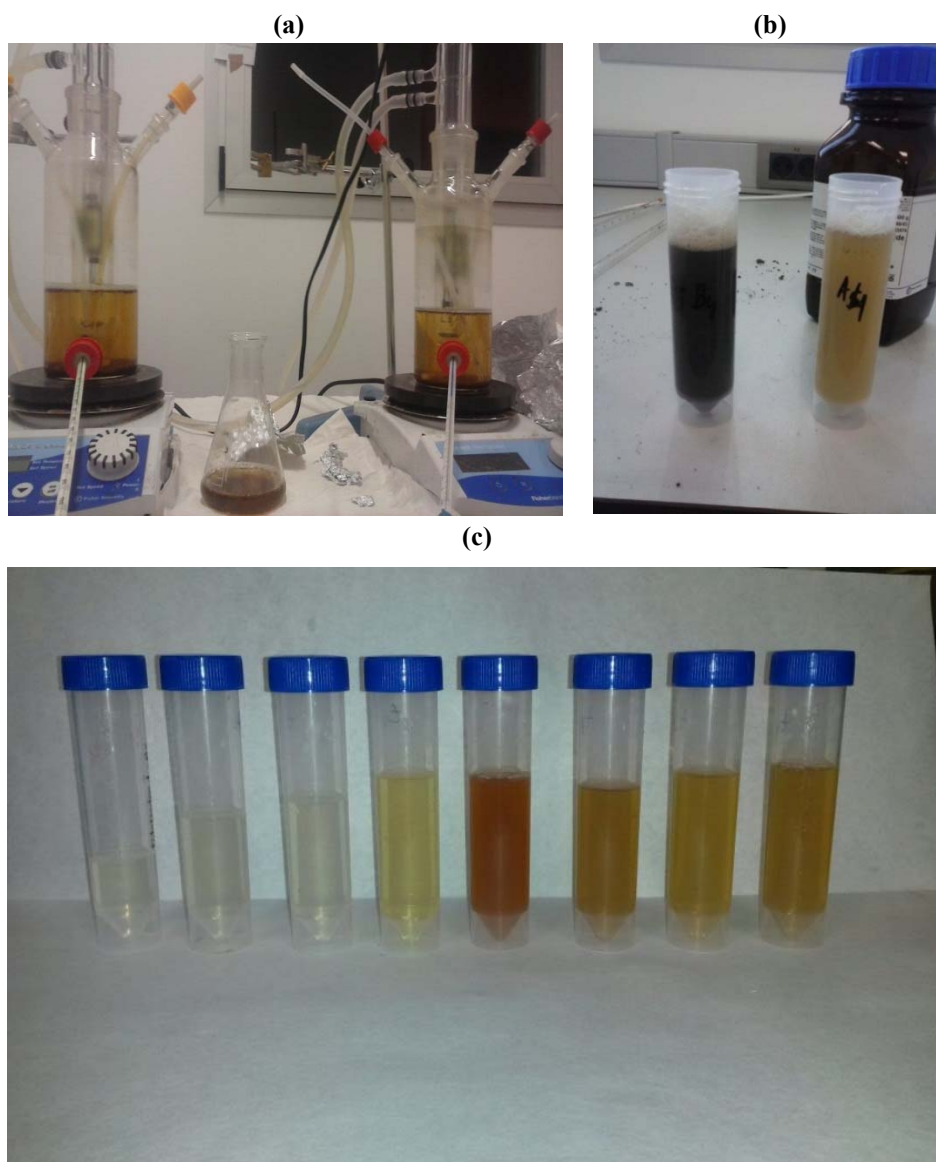


Figura 6.31. a) Dispositivo experimental del tratamiento de ARA por el sistema foto-Fenton (Catalizador/UV/H₂O₂) tras la sedimentación natural. b) Paralización de la reacción de foto-Fenton con MnO₂. c) Muestras tomadas a lo largo de la foto-degradación de las ARA. Condiciones de operación: DQO₀ = 6670 mg O₂/L; disolución de H₂O₂ utilizada = 10% p/v; pH = 3; T = 20 °C; Velocidad de agitación = 150 rpm y la relación [Fe(ClO₄)₃·H₂O]/[H₂O₂] = 0,03; tiempo de operación = 180 min.

Es importante remarcar, que la cantidad de hierro final determinada (hierro residual) en las aguas tratadas en toda la experimentación (todos los catalizadores), se situó en torno al 95% inferior a la cantidad de hierro inicial (Figura 6.32). Ya que la centrifugación permite retirar el MnO₂ y la gran parte de los iones de hierro que forman complejos sedimentables con la materia orgánica y las moléculas de OH.

Diferentes investigadores han postulado que la degradación de la materia orgánica usando diferentes sales de hierro varía dependiendo de la naturaleza de la sal usada (hierro II o III). En este sentido, en un trabajo

dirigido por Francy et al., (2004), se estudió la degradación fotocatalizada del ácido maleico usando sal de Fe(III) de diferente naturaleza: $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, entre otros. Los valores de la constante de reacción “K” más bajos se obtuvieron al usar la sal $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ya que ClO_4^- no forma complejos con Fe(III) o Fe(II) (Hermanson et al., 1990). Además, se observó que al usar complejos de hierro-cloruro aparece una pequeña banda de absorción del agua a 350 nm que no aparece al usar los complejos hierro-sulfato, por lo que podría afectar a la cinética de degradación.

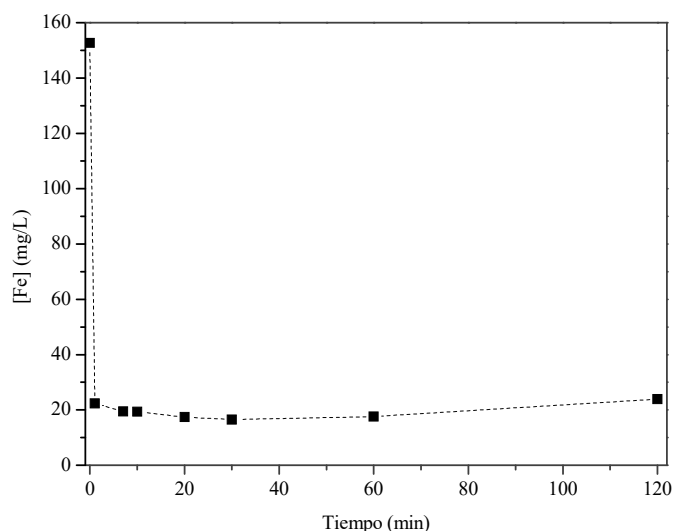


Figura 6.32. Comportamiento del hierro durante los ensayos de tratamiento de ARA por foto-Fenton. Condiciones de operación: Concentración de la disolución de H_2O_2 utilizada = 5,0% (p/v); pH = 3,0; T = 20 °C; velocidad de agitación = 600 rpm y la relación $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03$.

La foto-degradación de los compuestos orgánicos utilizando sales de hierro como catalizadores siempre implica la oxidación de un ligando (OH^- o la molécula orgánica) coordinado con el ion de hierro III. Por tanto, la eficiencia de tal proceso puede depender de la naturaleza de los ligandos con los que venga acompañado el ión de hierro en la sal. Los complejos de transición están formados por complejos OH-hierro o compuesto orgánico-hierro unidos a un ligando, “L”, que puede ser Cl^- , H_2O o SO_4^{2-} . Los diferentes “L” afectarían a la termodinámica y cinética del proceso de transferencia de carga ya que variaría la energía necesaria para la transferencia de electrones, además de la interacción electrostática de los complejos formados donde la carga positiva de los complejos “Fe-L” es mayor si “L” es $\text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. En este sentido, la tasa de transferencia de carga del ligando al metal o su recombinación podría depender de la naturaleza de los ligandos de alrededor del núcleo metálico.

Bamwenda et al., 1999 estudiaron la formación de O_2 y H_2 a partir de agua usando diferentes sales de hierro acopladas a una sal de tungsteno. Concluyeron que la solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tenía mucha más absorción en el UV cercano que la de FeSO_4 , indicando que, en esta región los iones de hierro III tenían mayor coeficiente de absorción de la luz que las especies de hierro II. Sin embargo, en este estudio se ha obtenido unos porcentajes de degradación bastante similares en términos de TOC al usar cualquiera de los catalizadores

donde los mayores porcentajes de eliminación de TOC se han registrado al utilizar concentraciones de H_2O_2 en el rango 5-10 % (p/v), (Tabla 6.18).

En la Tabla 6.19 se recogen los parámetros cinéticos determinado a partir del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (6.5). Todos los catalizadores alcanzan valores de conversión máximo $\approx 0,8$

Tabla 6.19. Parámetros cinéticos determinados a partir del ajuste del grado de conversión en base al TOC frente al tiempo de reacción. Condiciones de operación: pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 150 rpm y la relación $[\text{Catalizador}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03$.

Catalizador	% H_2O_2	$X_{\text{TOC, max}}$	K (min^{-1})	RSS	R^2
FeCl_3	5	0,551	1,39	$3,72 \times 10^{-4}$	0,998
FeCl_3	10	0,802	1,25	$9,94 \times 10^{-5}$	0,999
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	0,747	6,37	$5,40 \times 10^{-5}$	0,999
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	0,727	4,10	$2,93 \times 10^{-4}$	0,999
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5	0,806	63,9	$8,24 \times 10^{-4}$	0,998
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10	0,798	815,2	$3,49 \times 10^{-4}$	0,999
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,5	0,475	18,4	$7,65 \times 10^{-3}$	0,956
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	0,798	2,41	$2,75 \times 10^{-4}$	0,999

En función de los resultados obtenidos en la Tabla 6.18 y a pesar de que los porcentajes de eliminación alcanzan valores similares en términos de TC y TOC, se ha optado por el FeCl_3 como catalizador óptimo debido a su eficacia en la eliminación CFTs (72%) y DQO (74,3%), además de su bajo precio en el mercado. Sin olvidar, que el grupo de investigación donde se ha realizado esta Tesis Doctoral lo ha seleccionado como el óptimo para la reacción de Fenton y está optimizado en las etapas de los post-tratamiento, como por ejemplo su eliminación por floculación y adsorción.

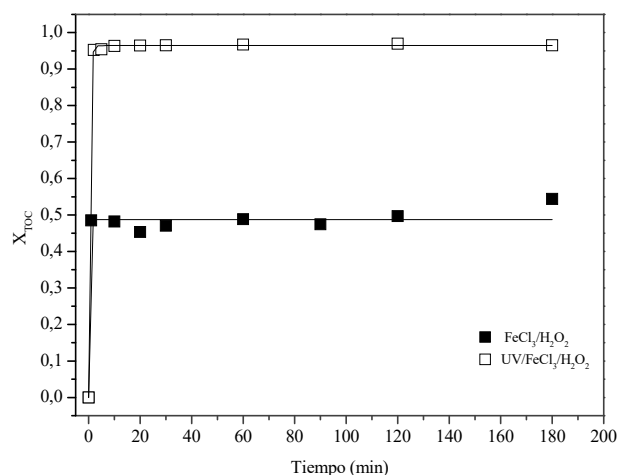
6.3.1.1. Comparativa entre la reacción de foto-Fenton y Fenton ($\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ vs. $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Lucas y Peres, (2009) han investigado en el uso del sistema de oxidación por Fenton para la degradación de las ARA. Sin embargo, la mayoría de los trabajos fueron realizados usando aguas previamente filtradas. El tratamiento de las ARA brutas procedentes del proceso continuo de extracción del aceite de oliva de dos fases (mezcla entre aguas de lavado de aceite y aguas de lavado de aceitunas) por sistema Fenton fue estudiado a nivel de laboratorio, industrial y posteriormente patentado por Martínez Nieto et al., (2008, 2011) y Hodaifa et al., (2013). De hecho, uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral se centra en el efecto del uso de la luz UV en la mejora del proceso ya existente a nivel de eficacia y consumo de oxidante (Tabla 6.20).

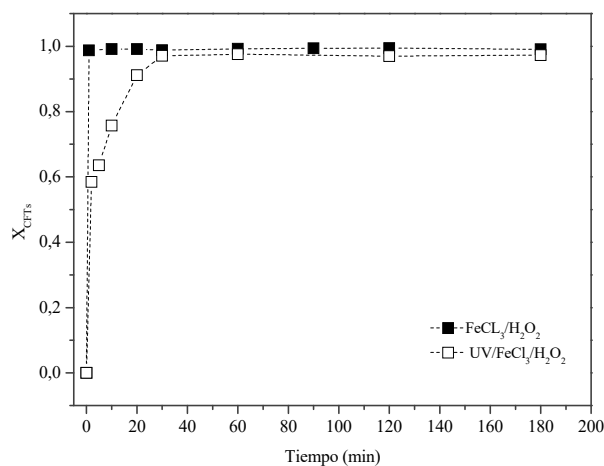
Los resultados experimentales muestran un incremento en la degradación de la materia orgánica del 44,7% de TC; 47,6% de TOC; y de 12% de DQO además de mantener altos porcentajes de eliminación de turbidez (Tabla 6.20). En cuanto a los CFTs, ambos sistemas de oxidación alcanzan valores de alrededor del 98% al final de los experimentos (Figura 6.33).

Tabla 6.20. Porcentajes medios de eliminación de los parámetros de calidad del agua alcanzados en el tratamiento de las ARA por los sistemas $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{UV}/\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Condiciones de operación: Concentración inicial de la disolución del H_2O_2 adicionada = 7,5% (p/v); pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 150 rpm y la relación $[\text{Catalizador}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,125$.

DQO ₀ (mg O ₂ /L)	Sistema	%Eliminación				
		TC	TOC	NT	DQO	Turbidez
6621 (M11)	$\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	50,8	48,7	-	83,7	96,7
7060 (M7)	$\text{UV}/\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	95,5	96,3	67,9	95,7	93,5



(a)



(b)

Fig. 6.33. Variación de la conversión calculada en base al TOC y CFTs con respecto al tiempo de operación al utilizar los sistemas de oxidación Fenton (negro) y foto-Fenton (blanco). Condiciones de operación: Concentración inicial de la disolución de H_2O_2 añadida = 7,5% (p/v); pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 150 rpm y la relación $[\text{Catalizador}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,125$.

Los datos experimentales obtenidos durante los experimentos utilizando FeCl_3 como catalizador se han ajustado a la ecuación (6.5), Tabla 6.21.

Tabla 6.21. Parámetros cinéticos obtenidos como resultado del tratamiento de las ARA por Fenton y foto-Fenton. Condiciones de operación: Concentración inicial de H_2O_2 adicionada = 7,5% (p/v); pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 150 rpm y la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,125$.

Sistema	$X_{\text{TOC,max}}$	K (min^{-1})	RSS	R^2
Foto-Fenton	0,964	2,20	$1,38 \times 10^{-4}$	0,999
Fenton	0,487	5,51	$4,91 \times 10^{-3}$	0,977

Los resultados muestran que el sistema de foto-Fenton, efectivamente, alcanzan valores de X_{TOC} de casi el doble de los alcanzados por el sistema de Fenton. En vista de los resultados experimentales obtenidos, la degradación de las ARA utilizando el sistema de oxidación por foto-Fenton ocurre en menos tiempo que la oxidación empleando el sistema de Fenton. Este hecho es similar al observado en el tratamiento de otros tipo de aguas residuales (Karale et al., 2014).

Desde el punto de vista toxicológico, se observa que las aguas tratadas por el sistema de foto-Fenton reducen el efecto tóxico en un 80% frente a las aguas tratadas por el sistema Fenton con una toxicidad del 100%. Es de destacar, que el agua residual bruta (en este caso M11 con una DQO = 6621 $\text{mg O}_2/\text{L}$) no presentaban toxicidad para *D. magna* una vez ajustado su pH a 7. Esta observación puede indicar que los subproductos de la degradación pueden tener un carácter tóxico para los microorganismos de *D. magna*. A título de ejemplo, se conoce que la presencia de cloro libre en las muestras de agua residual en conjunto con la luz ultravioleta incrementa la presencia de cloraminas orgánicas tóxicas. Hecho debido a que la materia orgánica de bajo peso molecular formada puede reaccionar con el cloro libre formando cloramina orgánicas (proceso beneficiado por la presencia de nitratos, Zhang et al., 2016).

6.3.2. Optimización del sistema UV/ H_2O_2 / FeCl_3

6.3.2.1. Concentración óptima del oxidante (H_2O_2)

Para la degradación de las ARA, la dosis a utilizar de peróxido de hidrógeno como el resto de las condiciones de operación, debe ser determinada de forma experimental (Wang et al., 2016). En este sentido, Nieto et al., (2011) en el tratamiento de dichas aguas residuales ($\text{DQO}_{\text{inicial}} = 4137 \text{ mg O}_2/\text{L}$) por el sistema Fenton ($\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) han utilizado cuatro concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno 20, 45, 100 y 200 g/L con las siguientes relaciones de catalizador/oxidante, $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,020$; 0,040; 0,089 y 0,2. Las concentraciones óptimas de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ se han determinado en el rango 20 a 45 g/L, es decir, utilizando relaciones catalizador/oxidante entre 0,02 y 0,04. En dichas condiciones de operación, se han alcanzado porcentajes de eliminación del 90% en concepto de materia orgánica y compuestos fenólicos totales.

En este trabajo de investigación, se ha llevado a cabo el estudio de la fotodegradación de las ARA ($\text{DQO} = 7060 \text{ mg O}_2/\text{L}$) utilizando las siguientes concentraciones de oxidante 4,17; 6,67; 9,17; 12,50; 13,33; 17,50; 20,0 y 25 g/L. La concentración del catalizador se ha mantenido constante, en todos los casos estudiados,

igual a 2,5 g/L. Lo que implica que la relación catalizador/oxidante sea $[\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1-0,6$. La Figura 6.34 muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica y el pH en función del tiempo.

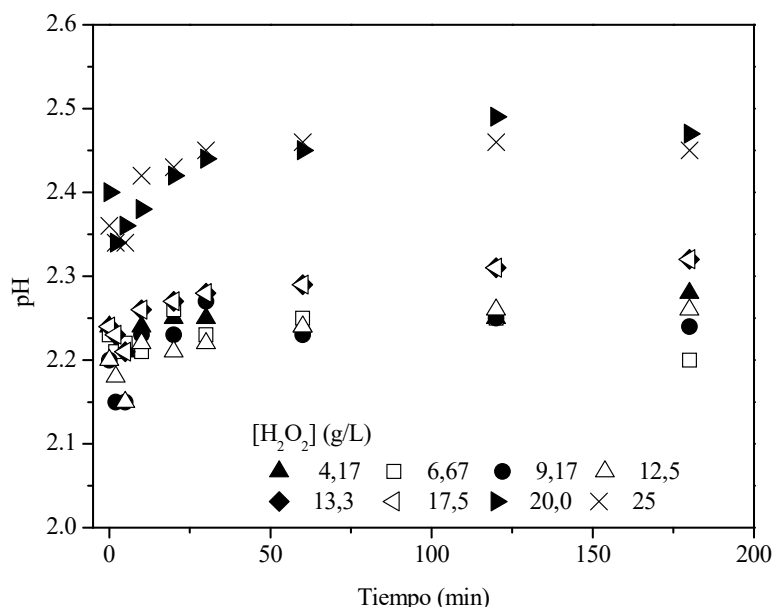


Figura 6.34. Variación del pH a lo largo del experimento durante la degradación de la materia orgánica de las ARA por Foto-Fenton a diferentes concentraciones iniciales de H_2O_2 . Condiciones de operación: $\text{DQO}_{\text{inicial}} = 7060 \text{ mg/L}$, $[\text{FeCl}_3] = 2,5 \text{ mg/L}$, $\% \text{H}_2\text{O}_2 = 7,5\%$ (p/v); $\text{pH} = 3$, $T = 20^\circ \text{C}$ y velocidad de agitación = 600 rpm.

La adición del catalizador y la generación de H^+ como resultado de la disociación de FeCl_3 permite el ajuste del pH a un valor próximo a 3 (2,1-2,5) sin necesidad de realizar ningún ajuste con una disolución ácida (Hodaifa et al., 2013). Dicho hecho se puede ver en la Figura 6.34, a tiempo cero tras la adición del catalizador. En todos los experimentos, y una vez comienza la fotodegradación tras la adición del oxidante y la puesta en marcha de la lámpara UV se registra una ligera caída del valor del pH para luego volver a subir de forma suave y mantenerse constante hasta el final del experimento. La ligera bajada del valor del pH en los primeros minutos del experimentos se puede explicar considerando la posible formación de subproductos simples (ácido carboxílico y ácido clorhídrico, etc.) como resultado de la degradación de la materia orgánica presente en las ARA (Freitas et al., 2010).

La Figura 6.35 muestra la variación de la conductividad eléctrica de las aguas residuales en función del tiempo. En todos los casos, la conductividad eléctrica aumenta de forma drástica a tiempo cero de la fotorreacción con la adición del catalizador (FeCl_3) desde 0,693 mS/cm hasta 5,9 mS/cm. Este aumento es debido al aumento de los iones de hierro añadidos con el catalizador (FeCl_3) al agua residual, además de la generación de los compuestos previamente mencionados (Freitas et al., 2010).

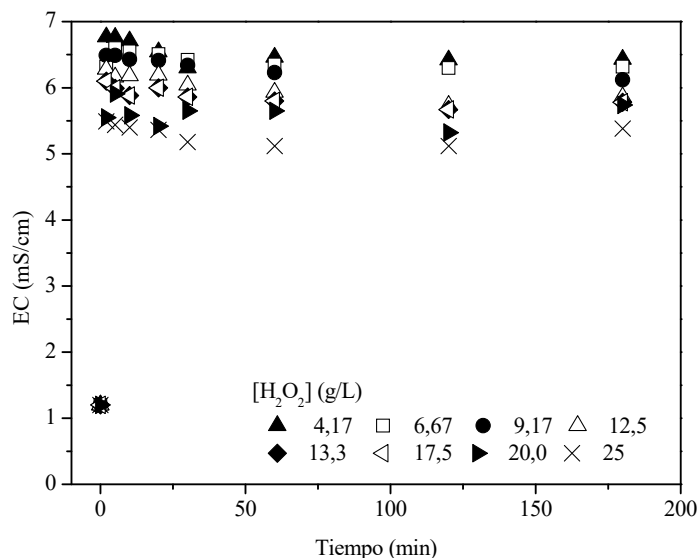


Figura 6.35. Variación de la conductividad eléctrica con el tiempo durante la fotodegradación de las ARA a diferentes concentraciones de oxidante. Condiciones de operación: $DQO_{\text{inicial}} = 7060 \text{ mg/L}$; $[\text{FeCl}_3] = 2,5 \text{ mg/L}$, $\% \text{H}_2\text{O}_2 = 7,5\%$ (p/v), $\text{pH} = 3$, $T = 20^\circ \text{C}$ y velocidad de agitación = 600 rpm.

El estudio de la degradación de la materia orgánica de las ARA se puede realizar en base a la DQO o TOC (Tabla 6.22). Para todas las concentraciones de oxidante estudiadas el porcentaje de eliminación en base al valor de la DQO fue superior al 90%. Los valores finales de DQO obtenidos se sitúan entre 248-461 $\text{mg O}_2/\text{L}$ para las concentraciones iniciales del oxidante de 6,67-25 g/L. En general, si todas las aguas obtenidas tras la fotodegradación pasan por una etapa de neutralización-sedimentación a pH entre 6-9, las aguas resultantes serán de gran calidad y se puede concluir que para todo el rango de concentraciones de oxidante estudiado el agua final se puede verter directamente a cauce público, ya que cumple con la legislación Española de vertidos (RD 849/1986, $\text{pH} = 6-9$, $\text{COD} < 500 \text{ mg O}_2/\text{L}$). Este hecho se debe a que una etapa de neutralización-sedimentación permitiría la eliminación de una parte de la materia orgánica que se queda en suspensión o de forma coloidal tras la fotodegradación.

De la Tabla 6.22 se puede observar que el porcentaje de eliminación de nitrógeno ha variado en el rango 62,5 a 75,5%. Sin embargo, los porcentajes de eliminación en compuestos fenólicos totales y turbidez prácticamente han sido superiores al 90% para todo el rango de concentraciones iniciales de oxidante estudiado. En este sentido, cabe mencionar que la turbidez final registrada se situó en torno a 42,3-166,5 FTU. Así, la reacción de foto-Fenton claramente juega un importante papel en la eliminación de turbidez y la adecuación de la calidad del agua final a los límites registrados en la legislación vigente.

La Figura 6.36 muestra la variación de la conversión en base al valor del TOC frente al tiempo de operación a diferentes concentraciones iniciales de H_2O_2 . En todos los casos, la fotodegradación ocurre en dos etapas, la primera es una reacción instantánea con una duración de aproximadamente 1 min y la segunda es una reacción mucho más lenta y en base al valor del TOC es prácticamente despreciable la variación en los valores del TOC.

Tabla 6.22. Porcentajes finales de eliminación de los principales parámetros de calidad de las ARA tratadas por foto-Fenton. Condiciones de operación: DQO inicial = 7060 mg O₂/L; [FeCl₃] = 2,5 mg/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

H ₂ O ₂ g/L	% Eliminación					
	DQO	TC	TOC	TN	CFTs	Turbidez
4,17	91,8	91,1	94,0	73,0	96,6	90,5
6,67	95,4	91,2	93,8	74,7	97,6	92,6
9,17	94,8	90,6	93,1	70,9	96,9	93,4
12,5	93,5	90,2	92,8	62,5	95,2	88,8
13,3	94,1	92,3	94,4	75,5	95,2	88,0
17,5	96,0	94,0	96,0	68,0	97,0	97,0
20,0	95,7	96,0	97,0	64,0	97,2	96,1
25,0	96,5	96,0	97,0	67,0	97,2	96,6

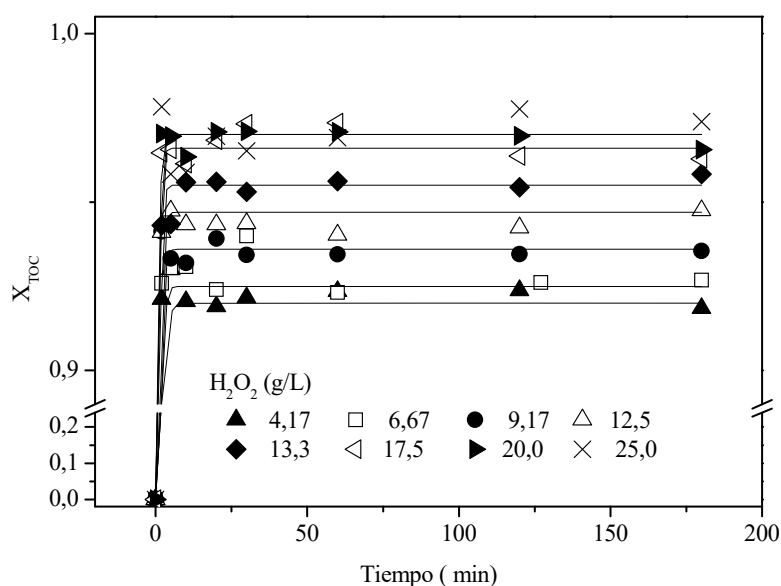


Figura 6.36. Variación de la conversión en base al valor del TOC de las ARA tratadas por la reacción de FotoFenton frente al tiempo. Condiciones de operación: DQO_{inicial} = 7060 mg O₂/L; [FeCl₃] = 2,5 mg/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

La Figura 6.37 muestra la variación de los porcentajes de eliminación del contenido en nitrógeno de las ARA frente al tiempo de operación en los experimentos con diferentes concentraciones iniciales de oxidante estudiadas. En todos los experimentos, el porcentaje de eliminación del nitrógeno total aumenta de manera pronunciada en los primeros 2 minutos para luego disminuir lentamente hasta el final del experimento. Este hecho, puede ser explicado considerando el proceso abiótico de fijación de N₂ que suele ocurrir en las reacciones de fotodegradación en presencia de luz-ultravioleta y abundante concentración de CO₂ que se genera en el primer minuto de la degradación de las ARA (Mancinelli y McKay, 1988; Delgado-Bonald y

Martín Torres, 2013). Cabe destacar que los niveles finales obtenidos de nitrógeno total en el agua tratada variaron en el rango de 5-7,5 mg/L.

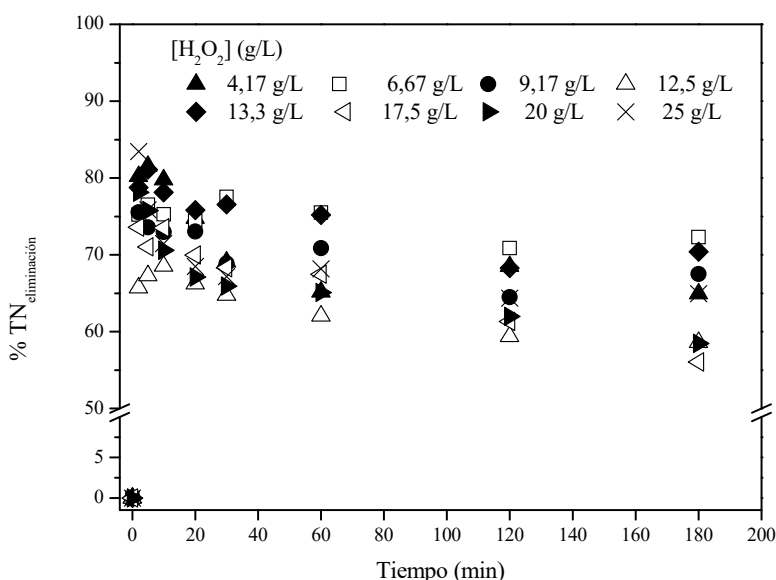


Figura 6.37. Variación en el porcentaje de eliminación del contenido en nitrógeno total de las ARA tratadas por la reacción de foto-Fenton frente al tiempo de operación y para diferentes concentraciones iniciales de H_2O_2 . Condiciones de operación: $DQO_{inicial} = 7060$ mg O_2/L , $[FeCl_3] = 2,5$ mg/L, % $H_2O_2 = 7,5\%$ (p/v); pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

En relación al consumo de oxidante, la Figura 6.38 muestra la variación de H_2O_2 con el tiempo de reacción. El consumo de oxidante muestra un comportamiento que consiste con la eliminación de DQO y TOC. En este sentido, el consumo máximo (69-92.3%) tuvo lugar de forma instantánea en los primeros 2 minutos y posteriormente un consumo progresivo fue observado en los siguientes 30 minutos hasta alcanzar niveles de concentración de H_2O_2 nulos. Resultados similares fueron observados por Martínez-Nieto et al. (2011) mediante el tratamiento de las ARA por el método de Fenton.

En general, los compuestos fenólicos son muy importantes considerando su efecto inhibitor para el crecimiento microbiano; especialmente, si el destino de las aguas residuales tratadas es para el riego. Su efecto negativo en el crecimiento de la población microbiana afecta no sólo a la microbiota del suelo y de las plantas sino también al intestino de los rumiantes (Landau et al., 2005). En este sentido, algunos países como Italia incorporan límites estrictos de compuestos fenólicos totales (2 mg/L) para las aguas regeneradas en su legislación (Verlicchi et al., 2011).

La Figura 6.39 muestra que los compuestos fenólicos totales se comportan de forma similar al consumo de peróxido de hidrogeno (Figura 6.38). La fotodegradación de los compuestos fenólicos totales ocurrió también en dos etapas. La primera fue instantánea y acabó en los primeros dos minutos. La segunda fue progresiva en los siguientes 30 minutos siguientes. A partir de entonces el nivel de fenoles se mantuvo

constante. En todos los casos, los compuestos fenólicos totales finales alcanzaron valores de aproximadamente 2-4 mg/L con una reducción de más del 95% en todos los experimentos.

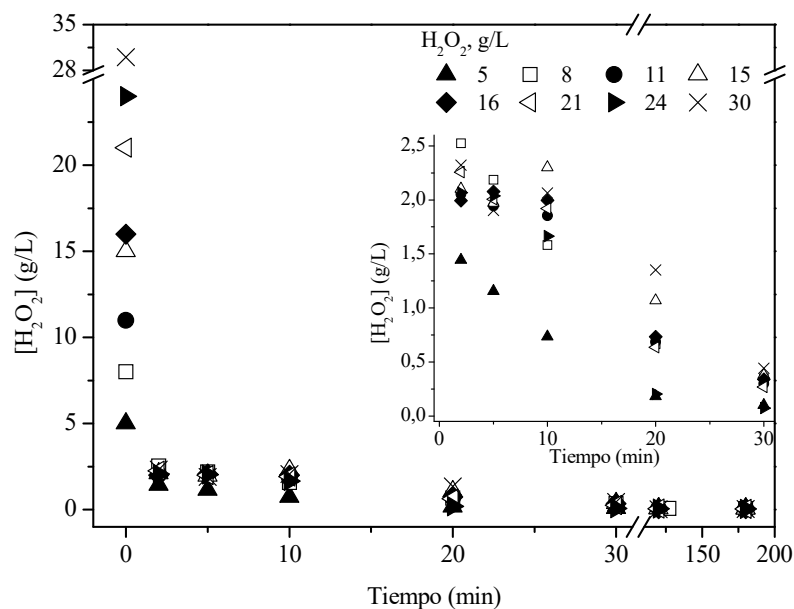


Figura 6.38. Consumo del oxidante durante la oxidación por foto-Fenton. Condiciones de operación: $DQO_{inicial} = 7060 \text{ mg O}_2/\text{L}$; $[\text{FeCl}_3] = 2,5 \text{ mg/L}$, $\% \text{H}_2\text{O}_2 = 7,5\%$ (p/v), $\text{pH} = 3$, $T = 20^\circ \text{C}$ y velocidad de agitación = 600 rpm.

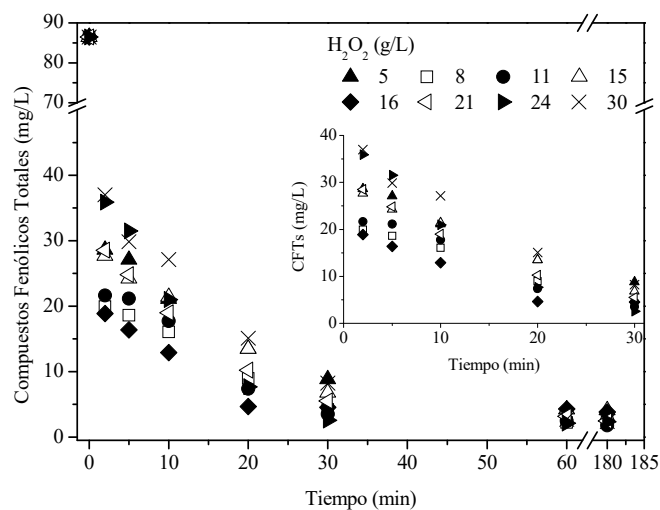


Figura 6.39. Comportamiento de los compuestos fenólicos totales frente al tiempo de reacción para diferentes concentraciones de oxidante. Condiciones de operación: $DQO_{inicial} = 7060 \text{ mg O}_2/\text{L}$; $[\text{FeCl}_3] = 2,5 \text{ mg/L}$, $\% \text{H}_2\text{O}_2 = 7,5\%$ (p/v), $\text{pH} = 3$, $T = 20^\circ \text{C}$ y velocidad de agitación = 600 rpm.

En definitiva, se puede concluir que la aplicación del proceso foto-Fenton alcanza resultados mejores de los obtenidos por Fenton (Nieto et al., 2011) con menos consumo de oxidante y catalizador. Incluso, en los casos donde se opera utilizando agua residual de mayor carga orgánica siempre y cuando el ratio sea $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1-0,6$.

La Tabla 6.23 muestra los parámetros calculados del modelo de pseudo-primer orden al ajustar la conversión en base al TOC frente al tiempo de reacción. En todos los experimentos el modelo registra buen ajuste al comportamiento experimental ($R^2 > 0.996$ and $\text{RSS} < 3.09 \times 10^{-3}$). En la misma Tabla puede verse también que los valores teóricos de $X_{\text{TOC,max}}$ máximos eran bastante similares a los experimentales. Las constantes de reacción aumentaron en una relación lineal con el aumento de la concentración de oxidante (Figura 6.40a).

Tabla 6.23. Efecto de la concentración de oxidante en la degradación de las ARA por foto-Fenton. Condiciones de operación: DQO inicial = 7060 mg O_2/L ; $[\text{FeCl}_3] = 2,5 \text{ mg/L}$, $\%\text{H}_2\text{O}_2 = 7,5\%$ (p/v), $\text{pH} = 3$, $T = 20^\circ\text{C}$ y velocidad de agitación = 600 rpm.

H_2O_2 g/L	$X_{\text{TOC,max, Exp.}}$	Modelo de pseudo-primer orden			
		$X_{\text{TOC,max}}$	k	RSS	R^2
5	0,939	0,920	1,10	$3,09 \times 10^{-3}$	0,997
8	0,938	0,925	1,42	$4,88 \times 10^{-4}$	0,996
11	0,944	0,936	1,50	$1,61 \times 10^{-4}$	0,999
15	0,939	0,947	1,62	$3,09 \times 10^{-4}$	0,996
16	0,952	0,955	1,82	$1,27 \times 10^{-3}$	0,998
21	0,967	0,966	1,94	$2,51 \times 10^{-4}$	0,999
24	0,974	0,970	2,01	$5,31 \times 10^{-4}$	0,999
30	0,976	0,970	2,33	$2,06 \times 10^{-4}$	0,998

Por otra parte, se puede observar que la variación del oxidante en el rango estudiado no representa un cambio sustancial en las tasas de reacción (pendiente = 0.0452, $R^2 = 0,960$ y $\text{RSS} = 3.61 \times 10^{-2}$). Este hecho puede ser explicado considerando elevada potencia de la lámpara UV usada de 150 W y su amplio rango de emisión (UV-visible). Todo ello, minimiza el efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno en frente el efecto y poder de la lámpara UV utilizada (Hodaifa et al., 2015).

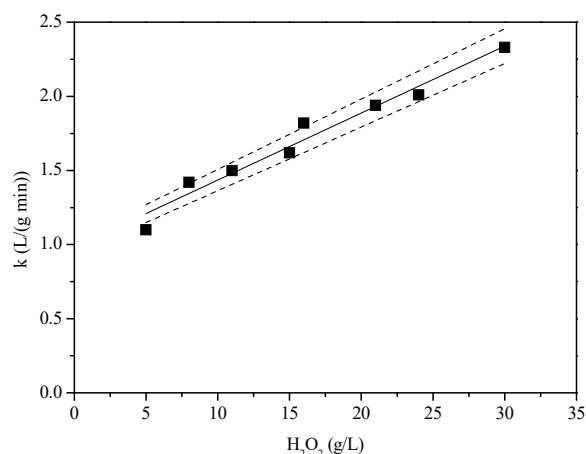
La Figura 6.40 muestra forma sigmoideal que presenta la curva $X_{\text{TOC,max}}$ vs. dosis del oxidante en forma de concentración de H_2O_2 . Dicha curva se puede escribir con la ecuación 6.10 (Seefeldt et al., 1995).

$$X_{\text{TOC,max}} = X_{\text{TOC,max,U}} \frac{X_{\text{TOC,max,L}} - X_{\text{TOC,max,U}}}{1 + \left(\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{D_{50}}\right)^a} \quad (6.9)$$

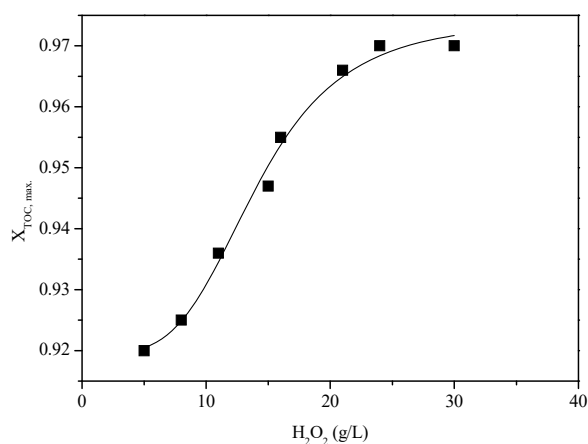
Donde ' $X_{\text{TOC,max,L}}$ ' = límite más bajo de $X_{\text{TOC,max}}$, ' $X_{\text{TOC,max,U}}$ ' = límite más alto, el valor de 'a' representa la pendiente y ' D_{50} ' corresponde a la dosis a la cual se obtiene un 50% de respuesta. Al ajustar los datos experimentales mediante regresión no lineal al modelo matemático (ec. 6.10) se han determinado los siguientes valores de los parámetros del modelo: $X_{\text{TOC,max,L}} = 0,920$, $X_{\text{TOC,max,U}} = 0,974$; $a = 3,95$ y $D_{50} = 14,1 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{L}$. La bondad del ajuste y el sumatorio de residuos han sido $R^2 = 0.986$ and $\text{RSS} = 2,17 \times 10^{-5}$.

6.3.2.2. Influencia del catalizador

Para el estudio de la influencia del catalizador en la fotodegradación (por el sistema de foto-Fenton UV/ $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) se ha realizado una serie experimental donde se han mantenido constantes todas las condiciones de operación y se ha variado únicamente la concentración del catalizador (0,0; 0,083; 0,167; 0,333; 0,667; 0,830; 1,67; 2,50; 3,33; 5,00 g/L) en el medio reaccionante.



(a)



(b)

Figura 6.40. Variación de la constante de reacción (a) y conversión final del TOC (b) con respecto a la dosis de oxidante (la línea sólida corresponde a los valores del modelo matemático y la línea discontinua corresponde al intervalo de confianza con el 5% de error). Condiciones de operación: DQO inicial = 7060 mg O_2/L ; $[\text{FeCl}_3] = 2,5$ mg/L, % $\text{H}_2\text{O}_2 = 7,5\%$ (p/v), pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

En la Figura 6.41 se representa la conversión final obtenida en base a TOC frente a las concentraciones de catalizador ensayadas. Los resultados obtenidos muestran la importancia del uso del catalizador a la hora

de aplicar este sistema en el tratamiento de las ARA. Sin catalizador (UV/H₂O₂) la máxima conversión es del orden de 0,426. La adición del catalizador aunque en pequeñas cantidades mejora notablemente la degradación aumentando así la conversión en base al valor del TOC. Los datos experimentales se han podido ajustar a un modelo tipo pseudo-segundo orden ecuación (11).

$$X_{\text{TOC}} = a + \left[\frac{\text{Concentración del Catalizador}}{\left(\frac{1}{b} + \frac{\text{Concentración del catalizador}}{X_{\text{TOC}, \text{max}}} \right)} \right] \quad (6.10)$$

donde 'a' es la conversión alcanzada sin el catalizador, 'b' la constante de la reacción de oxidación y 'X_{TOC, max}' es la conversión máxima que se puede alcanzar con el catalizador en el rango estudiado. Los parámetros del modelo han sido los siguientes:

$$a = 0,427 \quad b = 12,9 \text{ (g/L)}^{-1} \quad X_{\text{TOC}, \text{max}} = 0,87 \quad R^2 = 0,931 \quad \text{RSS} = 9,17 \times 10^{-3}$$

En definitiva, los resultados expuestos en la Figura 6.41 sugieren que el tratamiento por foto-Fenton mejora su efectividad al incrementar la concentración de catalizador.

Por otra parte, cabe indicar que al aumentar la concentración del catalizador favorecemos una mayor regeneración de los iones de Fe⁺³ a Fe⁺² listas para nuevas rondas de oxidación lo que mejora la reacción de foto-Fenton. Esta regeneración como se ha explicado antes se ve intensificada por la acción de la luz UV ya que los complejos formados por los compuestos orgánicos junto con los iones de hierro se pueden separar por la radiación UV. Sin embargo, la reacción de Fenton convencional lleva a la pérdida de los iones de hierro útiles por formación de complejos, sobre todo con los compuestos alifáticos (Hermosilla et al., 2009).

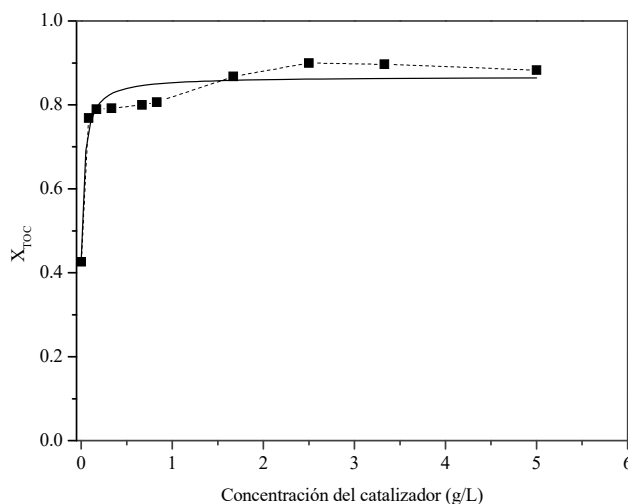


Figura 6.41. Efecto de la concentración del catalizador en el sistema de degradación de las ARA por foto-Fenton (Conversiones finales alcanzadas en base al valor del TOC frente a las concentraciones del catalizador en el sistema de oxidación). Condiciones de operación: DQO inicial = 7060 mg O₂/L; [FeCl₃] = 2,5 mg/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

Además, en todas las experiencias realizadas en esta serie experimental después de los primeros minutos (1-3 min) la reacción ya no es instantánea y la degradación de la materia orgánica ocurrió de forma mucho más lenta. Hecho debido a que la materia orgánica restante tiene carácter recalcitrante o difícilmente degradable por lo que se compone de estructuras que requieren un mecanismo de reacción más complejo para ser mineralizadas.

En la Figura 6.42 se representa la variación de los porcentajes de eliminación de otros parámetros calidad (DQO, TC, TOC, CFTs y turbidez) en función de la concentración del catalizador en el medio. La eliminación de DQO comienza con la presencia del catalizador en el medio alcanzando la máxima eliminación (aproximadamente 94%) cuando la concentración del catalizador (FeCl_3) se encuentra entre 0,83 a 3,3 g/L lo que corresponde a 0,287-1,15 g de Fe. Sin embargo, en este rango desciende ligeramente la eliminación de la turbidez. Esto tiene sentido ya que al haber mayor degradación de materia orgánica, tal y como se ha visto en la Figura 6.42, hay un número mayor de moléculas oxidadas inorgánicas que aportan turbidez a la muestra. A pesar del aumento de turbidez en este rango los valores finales de turbidez de las muestra se sitúan entre 74-82 FTU para el rango de 0,83-2,5 g FeCl_3 /L. Por otra parte, la eliminación de los compuestos fenólicos totales alcanza valores superiores próximos al 94% en casi todos los experimentos excepto la experiencia realizada con el 5 g/L de FeCl_3 .

El comportamiento de los compuestos fenólicos en las ARA durante la reacción de fotooxidación varía a partir de 1,67 g/L de FeCl_3 . A concentraciones superiores, la degradación de los compuestos fenólicos es más lenta necesitando al menos 30 minutos para alcanzar su máximo de degradación (Figura 6.43).

En cuanto a la degradación de los compuestos nitrogenado (NT) se observa que el porcentaje de eliminación desciende a medida que se aumenta la cantidad de catalizador en el medio. Numéricamente desde 86,4% ($\text{FeCl}_3 = 0,083$ g/L) hasta una eliminación mínima de 62,5% ($\text{FeCl}_3 = 2,5$ g/L). Hecho que puede ser debido al incremento del grado de oxidación de los compuestos orgánicos ya que una elevada producción de CO_2 promueve la fijación abiótica de N_2 en presencia de la luz ultravioleta.

La concentración de hierro total inicial que viene con la propia ARA original (de la muestra M7 utilizada para esta serie experimental) era de 4,17 mg/L. Sin embargo, tras la adición del catalizador (hierro) las concentraciones ascendieron hasta 29, 57, 115, 230, 287, 574, 861, 1150 y 1720 mg de hierro total/L. Por tanto, es crucial para cerrar el ciclo de tratamiento, la eliminación posterior del mismo para alcanzar los valores límites de calidad. En el caso de Andalucía, según la Tabla 2.8 los valores de conductividad eléctrica permitidos para el vertido de aguas residuales industriales al alcantarillado se sitúan en torno a 2 mS/cm. Sin embargo, en el caso de Jaén, las ordenanzas municipales permiten hasta 5 mS/cm. Por otra parte, para el vertido en Andalucía y Jaén la concentración de hierro se sitúa en 2 y 10 mg de hierro total/L, respectivamente. Por tanto, queda patente la necesidad de realizar una etapa de eliminación de hierro después de la fotooxidación ya que según la eficacia de la misma se podrá usar una cantidad inicial de catalizador u otra.

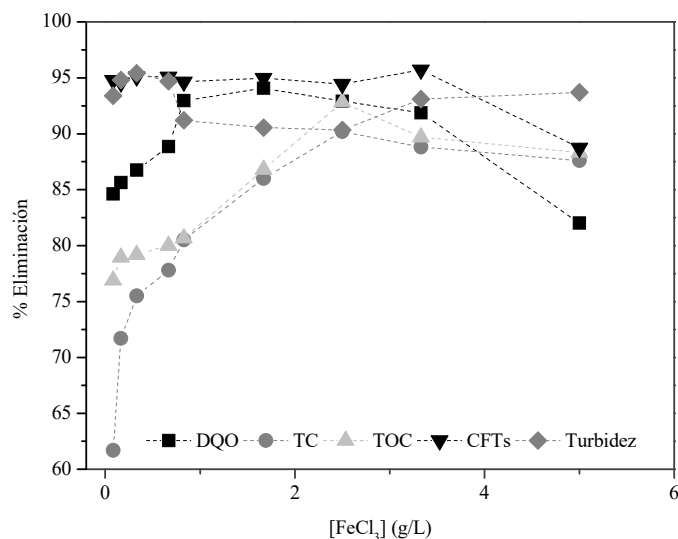


Figura 6.42. Variación en los porcentajes de eliminación de los parámetros indicadores de la calidad del agua (DQO, TC, TOC, CFTs y turbidez) durante el tratamiento de las ARA por el sistema foto-Fenton a diferentes concentraciones del catalizador. Condiciones de operación: DQO inicial = 7060 mg O₂/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), [H₂O₂] = 12,5 g/L, pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

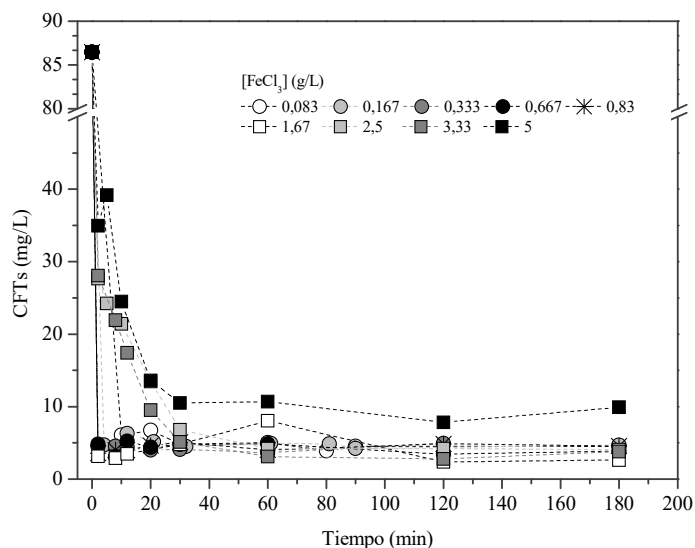


Figura 6.43. Comportamiento de los compuestos fenólicos totales en las ARA durante el transcurso de los experimentos de foto-Fenton. Condiciones de operación: DQO inicial = 7060 mg O₂/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), [H₂O₂] = 12,5 g/L, pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

En base a lo anterior, la monitorización del hierro y la conductividad eléctrica (CE) es esencial para conocer el estado final del agua antes y después de los tratamientos. La conductividad eléctrica inicial del ARA utilizada en esta serie experimental era de 0,697 mS/cm. Tras la adición del catalizador la conductividad de la muestra se ha incrementado conforme al aumento de la concentración del catalizador adicionado (Figura 6.44). Por otra parte, cabe destacar que utilizando concentraciones de catalizador $\leq 0,333$ g/L la conductividad eléctrica del agua se queda por debajo de 2 mS/cm que es el límite permitido para el vertido en la Comunidad de Andalucía. Por otra parte, si el vertido se localiza en la provincia de Jaén aunque se utilizan concentraciones de catalizador que alcanzan los 1,67 g FeCl₃/L la conductividad del agua final tras el tratamiento sigue cumpliendo con las normas de vertido en dicha provincia.

Según la caracterización realizada a las ARA, las aguas procedentes del lavado de aceitunas y de aceite tienen como conductividad media 1,3 y 2 mS/cm, respectivamente, por lo que según la legislación andaluza y Jienense entrarían dentro de los límites de vertido a alcantarillado. Sin embargo, una vez almacenadas en balsas de evaporación las ARA alcanzan valores de hasta (CE) = $149 \pm 26,0$ mS/cm lo que impide su vertido directo a al alcantarillado.

La Figura 6.45 muestra variación en el grado de conversión de la materia orgánica en base al valor del TOC frente al tiempo de operación. En esta gráfica se observan dos regiones diferenciadas. 1) La de los experimentos realizados a concentraciones $\leq 0,83$ g FeCl₃/L de catalizador y 2) la de los experimentos de concentraciones superiores. De forma que se determina una leve diferencia en el valor de la conversión del TOC final (X_{TOC} en torno a 0,8) para el rango de 0,083-0,83 g FeCl₃/L y X_{TOC} final en torno a 0,9 al utilizar concentraciones de catalizador superiores a 0,83.

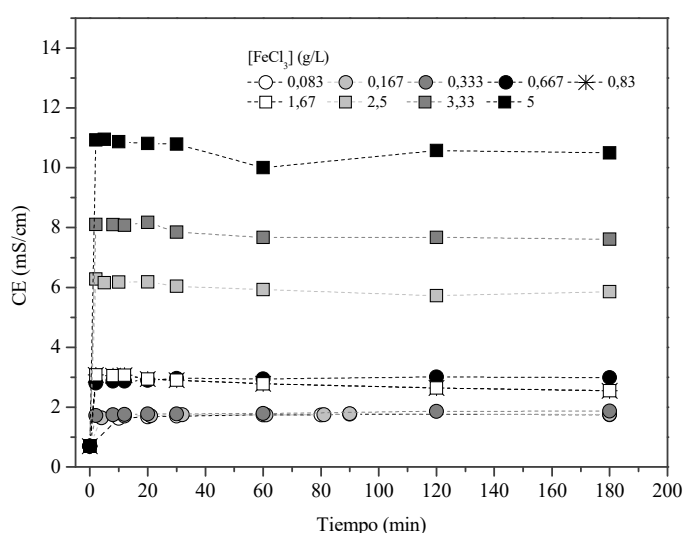


Figura 6.44. Variación de la conductividad eléctrica (CE) durante el transcurso del tratamiento por foto-Fenton de las ARA. Condiciones de operación: DQO inicial = 7060 mg O₂/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), [H₂O₂] = 12,5 g/L, pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

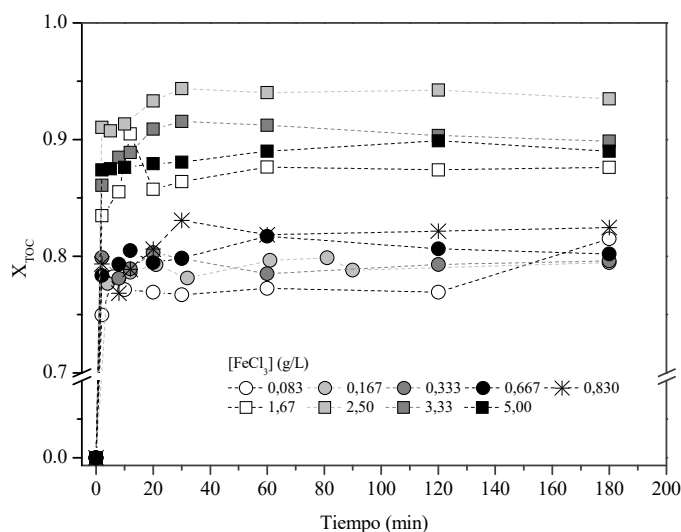


Figura 6.45. Variación del valor de la conversión en base al valor del TOC (X_{TOC}) durante el transcurso de los experimentos de degradación de las ARA por foto-Fenton. Condiciones de operación: DQO inicial = 7060 mg O₂/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), [H₂O₂] = 12,5 g/L, pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

La Tabla 6.24 muestra los parámetros calculados del modelo de pseudo-primer orden al ajustar la conversión en base al TOC frente al tiempo de reacción. En todos los experimentos el modelo registra buen ajuste al comportamiento experimental ($R^2 > 0.996$ and $RSS < 1.26 \times 10^{-3}$). Las constantes de reacción son similares para todos los casos.

Tabla 6.24. Efecto de la concentración de catalizador en la degradación de las ARA por foto-Fenton. Condiciones de operación: DQO inicial = 7060 mg O₂/L; [H₂O₂] = 12,5 g/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 600 rpm.

[FeCl ₃] (g/L)	[Fe] (g/L)	$X_{TOC, max}$	K (min ⁻¹)	RSS	R ²
0,083	0,0290	0,778	1,65	$1,73 \times 10^{-3}$	0,996
0,167	0,0570	0,791	1,00	$2,27 \times 10^{-4}$	0,999
0,333	0,115	0,793	0,983	$3,92 \times 10^{-4}$	0,999
0,667	0,230	0,802	1,88	$4,01 \times 10^{-4}$	0,999
0,833	0,287	0,808	2,00	$3,02 \times 10^{-3}$	0,994
1,67	0,574	0,873	1,57	$1,68 \times 10^{-3}$	0,997
2,5	0,861	0,931	1,91	$1,26 \times 10^{-3}$	0,998
3,33	1,15	0,902	1,54	$8,19 \times 10^{-4}$	0,999
5,00	1,72	0,884	2,23	$4,75 \times 10^{-4}$	0,999

La máxima conversión del TOC se aprecia a concentraciones de FeCl₃ de 2,5 g/L lo que corresponde a 0,861 g Fe total/L. En general, la carga orgánica de las ARA se reduce en gran medida en más del 90% a

cambio de un aumento de los iones de hierro. Por ello, a pesar de la acumulación de hierro, se ha optado por escoger un rango alto de cantidad de catalizador determinando una concentración de hierro óptima en el rango de 1,67 a 3,3 g FeCl₃/L. Esta elección favorece la importancia de la eliminación de la materia orgánica a cambio del incremento del catalizador que es relativamente fácil de eliminar a posteriori (El-Gohary et al., 2009).

6.3.2.3. Influencia de la Temperatura

En general, las reacciones químicas está influenciada por la temperatura, de hecho un incremento de 10 °C normalmente duplica la velocidad de la reacción. El incremento de la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas e incrementa la probabilidad de colisiones entre moléculas que acaban en reacción. En el caso de la reacción de foto-Fenton el aumento de la temperatura favorece:

1. Regeneración del catalizador por efecto de las reacciones térmicas: el aumento de temperatura da lugar a una mayor reducción de hierro Fe⁺³ a pH cercano a 2,8, sobre todo en presencia de iones oxalatos, sulfatos y cloruros (Moreira et al., 2012 y 2017). La aplicación de una temperatura elevada conllevaría a la descomposición térmica rápida del H₂O₂ implicando una reducción rápida de especies Fe⁺³ a través de las reacciones térmicas y por tanto una menor formación de especies reactivas (Boye et al., 2002).



2. Formación de más cantidad de especies fotoactivas. Durante la reacción de foto-Fenton a pH = 2,9 en ausencia de oxalatos y sulfatos la presencia mayor cantidad de sales de FeOH⁺² evidencian que se ha formado más cantidad de especies fotoactivas (Moreira et al., 2012 y 2017).
3. Formación de especies precipitantes: la precipitación de las especies Fe(OH)₃ también está favorecida por la temperatura sobre todo a partir de 55°C (Zapata et al., 2010).
4. Mayor evaporación del agua por lo que las aguas residuales tratadas quedarían concentradas en compuestos orgánicos (Boye et al., 2002).

Según la bibliografía un incremento poco sustancial en la degradación de la materia orgánica se registra con el incremento de la temperatura. A título de ejemplo, el estudio de Nogueira et al., (2017) donde se utilizó el sistema Fe³⁺/oxalato/H₂O₂/UV-vis para el tratamiento de una fluoroquinolona antibacteriana a diferentes temperaturas (15, 25, 35 y 45 °C). Los resultados muestran un aumento muy bajo en la degradación de DQO 42%, 51%, 51%, y 56% para 15, 25, 35 y 45 °C, respectivamente. A 45°C la constante de reacción fue 1,5 veces mayor que la determinada a 15°C.

En este trabajo, se ha estudiado la influencia de la temperatura en el rango 15 a 50 °C (5, 10, 15, 20, 35, 40 y 50°C) en la reacción de foto-Fenton. Las condiciones de operaciones comunes han sido $[\text{FeCl}_3] = 2,5\text{g/L}$, $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,125$, $\text{pH} = 3$ y la velocidad de agitación = 600 rpm. Para todas las temperaturas estudiadas la máxima conversión del TOC fue de 0,94-0,98. Además, la degradación fue instantánea eliminando en los primeros minutos de reacción más del 90% del TOC total. En términos de DQO, a partir de una DQO inicial = 7628 mg O_2/L los valores finales obtenidos fueron 323, 248, 390, 383, 447, 493 y 710 mg O_2/L , respectivamente, en orden creciente de temperaturas.

En la Figura 6.46 se muestra la variación en la conversión en la materia orgánica en base al TOC frente el tiempo de la reacción. En todos los experimentos, se puede observar una conversión superior al 92% en los primeros minutos, indicando que la reacción es instantánea en este período de tiempo. Luego, la velocidad de reacción se desacelera hasta registrar una conversión final estable durante el tiempo.

La Tabla 6.25 muestra los parámetros calculados para el modelo de pseudo-primer orden (ecuación 6.5) al ajustar la conversión en base al TOC frente al tiempo de reacción. En todos los experimentos el modelo registra buen ajuste al comportamiento experimental ($R^2 > 0.999$ and $\text{RSS} < 1.51 \times 10^{-4}$). Las constantes de reacción son muy próximos entre sí y se puede considerar un valor medio de $2,02 \text{ min}^{-1}$. Al considerar que la reacción es instantánea en todos los experimentos hace difícil determinar la influencia de la temperatura a partir de dicha constante. Sin embargo, observando el valor de la conversión global (después de los primeros minutos de reacción) en el rango de $T = 5\text{-}20^\circ\text{C}$ la conversión en la materia orgánica aumenta de 0,952 a 0,974 para luego descender hasta 0,965 conforme aumenta la temperatura de 35 a 50 °C. Hecho que puede explicarse considerando que el aumento de temperatura en un reactor abierto implica mayor descomposición del agua oxigenada y menor tiempo de residencia dentro del reactor.

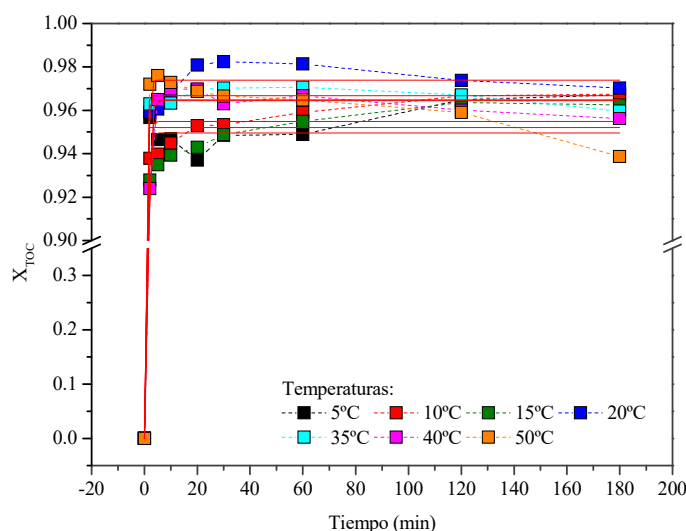


Figura 6.46. Influencia de la temperatura en la conversión de la materia orgánica en base al TOC de las ARAs tratadas por el sistema de foto-Fenton. Condiciones de operación: DQO inicial = 7628 mg O_2/L , $\%\text{H}_2\text{O}_2 = 7,5\%$ (p/v), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 19,7 \text{ g/L}$, $[\text{FeCl}_3] = 2,27 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3$, $T = 20^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 600 rpm y la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,125$.

Tabla 6.25 Parámetros cinéticos calculados del ajuste de los datos experimentales al modelo matemático pseudo primer orden para la conversión de la materia orgánica en base al TOC. Condiciones de operación: DQO inicial = 7628 mg O₂/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), [H₂O₂] = 19,7 g/L, [FeCl₃] = 2,27 g/L, pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 600 rpm y la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125.

T (°C)	Modelo pseudo-primer orden			
	X _{TOC, max}	K (min ⁻¹)	RSS	R ²
5	0,952	1,85	7,20×10 ⁻⁴	0,999
10	0,955	2,01	6,46×10 ⁻⁴	0,999
15	0,950	1,88	7,56×10 ⁻⁴	0,999
20	0,974	2,09	3,97×10 ⁻⁴	0,999
35	0,967	2,76	9,76×10 ⁻⁵	0,999
40	0,964	1,59	1,51×10 ⁻⁵	0,999
50	0,964	2,12	1,41×10 ⁻³	0,998

En todos los experimentos, el comportamiento de los compuestos fenólicos ha sido determinado. La Tabla 6.26 muestra el tiempo necesario para eliminar más que el 90% de los compuestos fenólicos totales. De 5 a 20 °C la eliminación de compuestos fenólicos ha sido lenta. Sin embargo, a partir de los 20 °C la eliminación es instantánea y ocurre en un tiempo menor a 6 min.

Tabla 6.26. Tiempo necesario para la eliminación de más del 90 % de los compuestos fenólicos totales de las ARA por el sistema de foto-Fenton. Condiciones de operación: Condiciones de operación: DQO inicial = 7628 mg O₂/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), [H₂O₂] = 19,7 g/L, [FeCl₃] = 2,27 g/L, pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 600 rpm y la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125.

Temperatura (°C)	%CFTs eliminados > 90%
	Tiempo necesario (min)
5	100
10	70
15	70
20	20
35	6
40	5
50	2

La Figura 6.47 muestra el consumo del oxidante durante el transcurso de la reacción de oxidación. Este consumo es consistente con la eliminación de los compuestos fenólicos totales, ya que el consumo de agua oxigenada es gradual cuando se opera en el rango de temperatura de 5 a 20 °C a partir de esta temperatura el consumo es global e instantáneo.

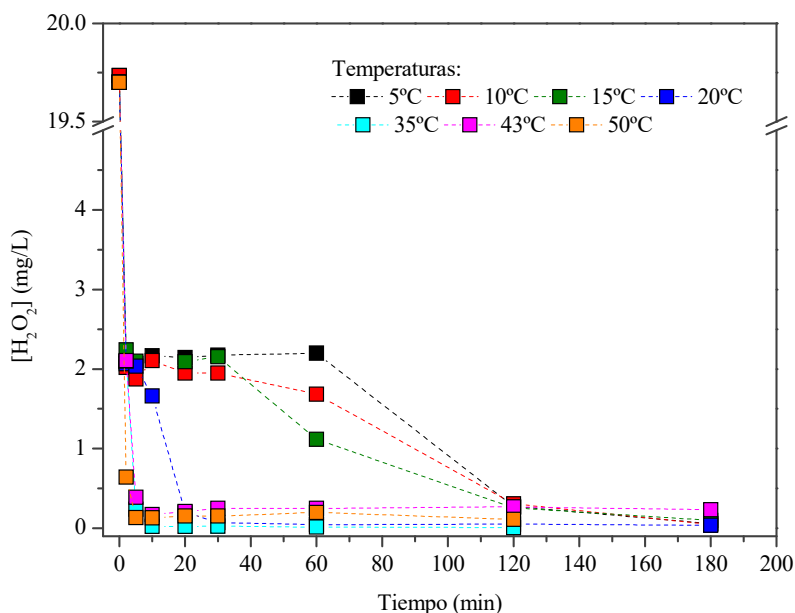
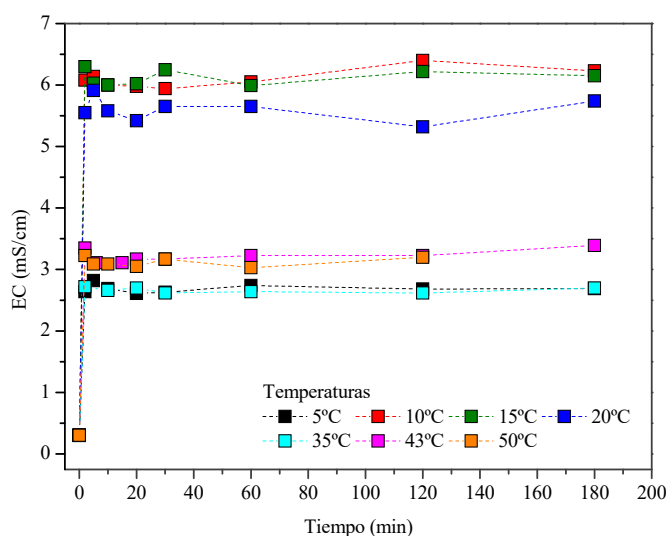


Figura 6.47. Efecto de la temperatura en el comportamiento del oxidante durante el transcurso de la reacción de foto-Fenton. Condiciones de operación: DQO inicial = 7628 mg O₂/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), [H₂O₂] = 19,7 g/L, [FeCl₃] = 2,27 g/L, pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 600 rpm y la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125.

La Figura 6.47 muestra la influencia de la temperatura en la conductividad eléctrica y en la turbidez del agua final tratada. Se puede observar que la conductividad eléctrica del agua tratada es más alta (≈ 6 mS/cm) al operar a temperaturas por debajo de 20 °C. A temperaturas superiores a 35 °C la conductividad eléctrica final es próxima a 3 mS/cm. Hecho que se puede justificar considerando la precipitación del hierro en forma de FeOH₃ a altas temperaturas lo que reduce la conductividad eléctrica del agua residual.



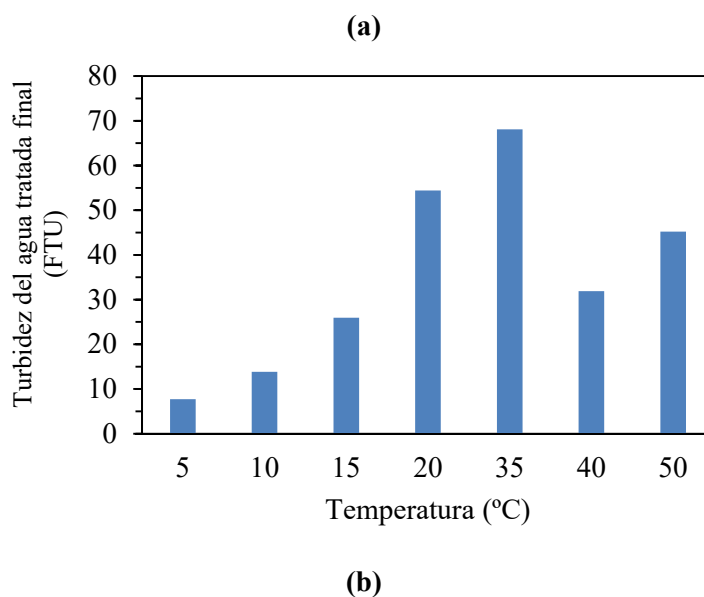


Figura 6. 48. Efecto de la temperatura en la conductividad eléctrica con el tiempo (a) y turbidez del agua final tratada de las almazaras (b) por la reacción de foto-Fenton. Condiciones de operación: DQO inicial = 7628 mg O₂/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), [H₂O₂] = 19,7 g/L, [FeCl₃] = 2,27 g/L, pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 600 rpm y la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125.

Por otra parte, la turbidez del agua final tratada por foto-Fenton se incrementa con el aumento de la temperatura hasta 35 °C para luego disminuir. Hecho que se puede justificar de la misma forma que la CE. En este caso, la formación de especies precipitantes Fe(OH)₃ quedan suspendidas en la solución de reacción gracias a la agitación mecánica provocando la turbidez del agua tratada.

6.3.2.4. Efecto de la carga orgánica inicial

Una de las dificultades principales de trabajar con aguas residuales es la no homogeneidad de dichas aguas y la variación en su caudal y carga orgánica continuamente; especialmente, en el caso de las aguas residuales industriales ya que cada fábrica trabaja de forma diferente. En este sentido, diferentes investigadores han probado el efecto del uso de diferentes concentraciones de los contaminantes en el tratamiento de las aguas por foto-Fenton. De hecho, algunos concluyen que la constante de reacción y la degradación global de la materia orgánica disminuyen conforme se incrementa la carga orgánica inicial (Tamimi et al., 2008; Lucas and Peres, 2006). Esto puede ser debido a que la alta concentración de los contaminantes actuaría como barrera ante la penetración de la luz UV reduciendo la absorción de la luz por parte de la materia orgánica y el oxidante. En otras palabras, se disminuiría la fotólisis directa e indirecta (Michael et al., 2010; Li et al., 2015).

Por otra parte, otros autores consideran que debido al tiempo corto de vida de los radicales hidroxilo, si se aumenta la concentración de los contaminantes se incrementaría la posibilidad de colisiones entre la materia orgánica y los radicales de hidroxilo (OH•) mejorando así la degradación global (Kasiri et al., 2008).

En este trabajo de investigación, se ha estudiado la influencia de la carga orgánica inicial con el objetivo de establecer la máxima efectividad de los reactivos empleados. De hecho, se han mantenido las condiciones de operaciones óptimas obtenidas en las series experimentales anteriores y se ha variado la carga orgánica inicial.

En la Figura 6.49 se muestra el grado de conversión de la materia orgánica (X_{TOC}) de las ARA en función del tiempo de operación para distintas cargas iniciales de materia orgánica al utilizar el sistema de degradación de foto-Fenton (UV/ $FeCl_3/H_2O_2$). El grado de conversión en base al valor del TOC registra un valor en torno al $0,97 \pm 0,02$ % para las ARA con carga orgánica en el rango de 3832-12240 $mg\ O_2/L$. Sin embargo, dicho valor se reduce a 0,85 para las ARA con una carga orgánica de 16586 $mg\ O_2/L$. Considerando que se ha mantenido la misma estequiometría la diferencia en la eficacia de la degradación se debe a la capacidad de penetración de la luz UV emitida por la lámpara. En otras palabras, la luz UV suministrada es lo suficientemente potente como para mantener los porcentajes de degradación aunque se incrementa 4 veces la carga orgánica más baja pero cuando la carga orgánica de las ARA supera los 12240 $mg\ O_2/L$ dicha eficacia se reduce. Esta justificación está avalada por los experimentos de control donde se ha estudiado la influencia de la luz UV. En dichos experimentos al variar la carga orgánica inicial de las ARA en el rango 1937-6599 $mg\ O_2/L$ se ha registrado una eliminación del 34% pero al aumentar la carga orgánica de las ARA hasta 16586 $mg\ O_2/L$ dicha eliminación ha bajado a niveles del 30% (Tabla 6.8).

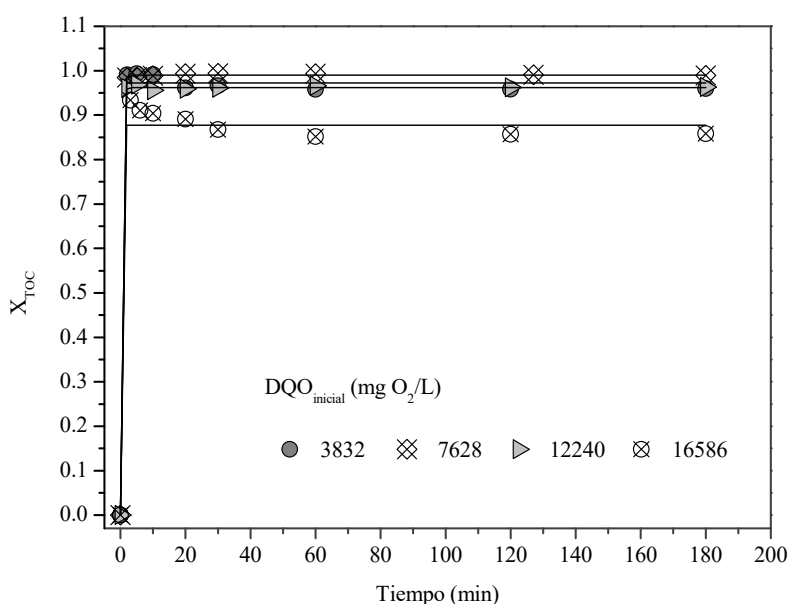


Figura 6.49. Variación del grado de conversión de la materia orgánica (X_{TOC}) de las ARA en función del tiempo de operación para distintas cargas iniciales de materia orgánica al utilizar el sistema de degradación de foto-Fenton (UV/ $FeCl_3/H_2O_2$). Condiciones de operación: Condiciones de operación: $\%H_2O_2 = 7,5\%$ (p/v), pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 700 rpm, la relación $[FeCl_3]/[H_2O_2] = 0,129$ y la estequiometría de la reacción = 160%.

Los datos experimentales de la Figura 6.49 y 6.50 se han ajustado al modelo matemático de pseudo-primer orden (ecuación 6.5). El resultado de dicho ajuste se puede ver en la Tabla 6.27 donde se muestran los

parámetros calculados a partir del ajuste de la conversión en base al TOC frente al tiempo de reacción. En todos los experimentos el modelo registra un buen ajuste al comportamiento experimental ($R^2 > 0.991$ and $RSS < 1.83 \times 10^{-3}$). Además, no se ha detectado una diferencia apreciable entre el valor teórico obtenido a partir del modelo matemático y el valor obtenido experimentalmente del grado de conversión máximo en base al valor del TOC.

Por otra parte, se ha registrado un alto valor para la constante de reacción ($19,1 \text{ min}^{-1}$) cuando se utiliza un ARA con una carga orgánica baja de 3832 mg DQO/L . Al incrementar dicha carga al doble dicho valor se reduce hasta $2,60 \text{ min}^{-1}$ para luego ir aumentando con el incremento de la carga orgánica hasta $\text{DQO} = 16586 \text{ mg O}_2/\text{L}$ aunque la conversión se ve reducida al superar una carga de $\text{DQO} = 12240 \text{ mg O}_2/\text{L}$ determinando que el sistema mantiene la degradación global (valor medio de $X_{\text{TOC}} = 0,974$) cuando el rango de la carga orgánica de las ARA no supera los $12240 \text{ mg O}_2/\text{L}$.

Al mismo tiempo, se ha estudiado el efecto de la aireación durante la fotooxidación de las ARA ya que varios investigadores han indicado una posible mejoría en la eficacia global del sistema de tratamiento, concretamente, al utilizar la reacción de Fenton (Su et al., 2013; Taha e Ibrahim, 2014). En este sentido, se ha llevado a cabo un experimento donde se ha suministrado aire durante la reacción de foto-Fenton. El ARA utilizada en este caso, ha sido la que cuenta con mayor carga orgánica además se ha aplicado una dosis de oxidante correspondiente a la estequiometría de la reacción y no al 160% de la estequiometría como en el resto de los experimentos de la serie (Figura 6.50), con el único objetivo de comprobar si dicha modificación compensaría la caída en la capacidad de degradación al superar la carga orgánica en el ARA los 12240 mg DQO/L .

Tabla 6.27. Parámetros cinéticos calculados del ajuste de los datos experimentales al modelo matemático pseudo primer orden para la conversión de la materia orgánica en base al TOC al variar la carga orgánica inicial en el sistema de foto-Fenton estudiado. Condiciones de operación: $\% \text{H}_2\text{O}_2 = 7,5\%$ (p/v), $\text{pH} = 3$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 700 rpm , la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,129$ y la estequiometría de la reacción = 160% .

DQO ₀ (mg O ₂ /L)	X _{TOC, max, Exp.}	Modelo de pseudo-primer orden			
		X _{TOC, max}	K (min ⁻¹)	RSS	R ²
3832	0,972	0,972	19,1	$1,83 \times 10^{-3}$	0,998
6185	0,990	0,990	2,60	$5,33 \times 10^{-5}$	0,999
12240	0,962	0,962	3,08	$9,71 \times 10^{-5}$	0,999
16586	0,884	0,877	5,63	$6,73 \times 10^{-3}$	0,991
16586*	0,685	0,684	2,83	$3,22 \times 10^{-3}$	0,993

*Condiciones de operación diferentes: 100% estequiometría en presencia de aire.

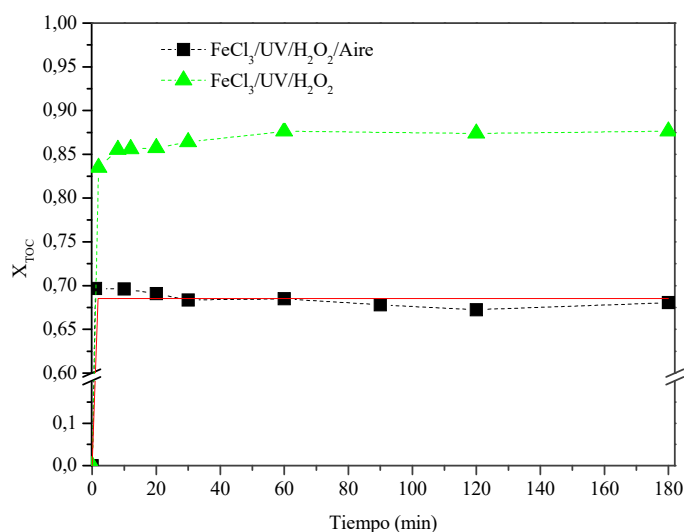


Figura 6.50. Comparativa entre los sistemas de degradación de las ARA por foto-Fenton o por foto-Fenton forzado con aireación. Condiciones comunes de operación: %H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C y velocidad de agitación = 700 rpm. Condiciones de operación especiales: 1) El sistema foto-Fenton sin aire: la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,129 y la estequiometría de la reacción = 160%. 2) El sistema de foto-Fenton con aireación: [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,03, la estequiometría de la reacción = 100% y caudal de suministro de aire = 9 L/min.

A partir de la Tabla 6.27 y la Figura 6.50 se puede observar que la aireación del sistema de foto-Fenton no es suficiente para compensar la reducción en la dosis del oxidante y del catalizador. Los porcentajes de eliminación indican una bajada en el grado de conversión en base al valor del TOC del orden de 22,5 %. Hecho que puede ser justificado por la baja dosis de oxidante y catalizador empleadas además del consumo de una parte del oxidante en la oxidación de los diferentes componentes presentes en el aire.

La Tabla 6.28 muestra los valores finales determinados para los diferentes parámetros de calidad del ARA tratada. Estos resultados muestran la alta capacidad del sistema de fotooxidación utilizado para la degradación de este tipo de aguas residuales. Para ARA con cargas orgánicas inferiores a 12240 mg O₂/L los porcentajes de reducción en base al valor de la DQO han sido entorno al 94%. Sin embargo, al incrementar la carga orgánica de las ARA a 16586 mg O₂/L dicho porcentaje de eliminación se reduce hasta un 87%.

También, indicar que a pesar de que se han alcanzado porcentajes de eliminación superiores al 90 % de los parámetros DQO, TC, CFTs y turbidez al aplicar el sistema de foto-Fenton (Figura 6.51). Solo en el caso de ARA con cargas orgánicas iniciales inferiores al 7628 mg O₂/L cuentan con valores de la DQO < 500 mg O₂/L, CFTs < 3 mg/L y turbidez < 60 FTU. Sin embargo, la máxima degradación de los compuestos nitrogenados (87 %) se ha registrado al utilizar ARA con baja carga orgánica inicial.

Tabla 6.28. Calidad de las ARAs antes y después de los tratamientos por el sistema foto-Fenton (UV/FeCl₃/H₂O₂). Condiciones de operación: Condiciones de operación: %H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 700 rpm, la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,129 y la estequiometría de la reacción = 160%.

DQO inicial (mg O ₂ /L)	Valores finales de las ARA tratadas				
	DQO (mg O ₂ /L)	TC (mg/L)	TN (mg/L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)
3832	238	49,4	13,7	2,52	50
7628	383	54,1	7,37	2,35	54,4
12240	883	149	10,0	5,38	57,2
16586	2224	697	21,7	11,1	57,2

En cuanto al comportamiento del pH a lo largo de los experimentos, ha sido similar a lo observado en todas las series experimentales anteriores manteniéndose prácticamente constante. La conductividad eléctrica asciende en función de la concentración de la cantidad del catalizador utilizada y la conductividad original de las ARA utilizadas (Figura 6.52).

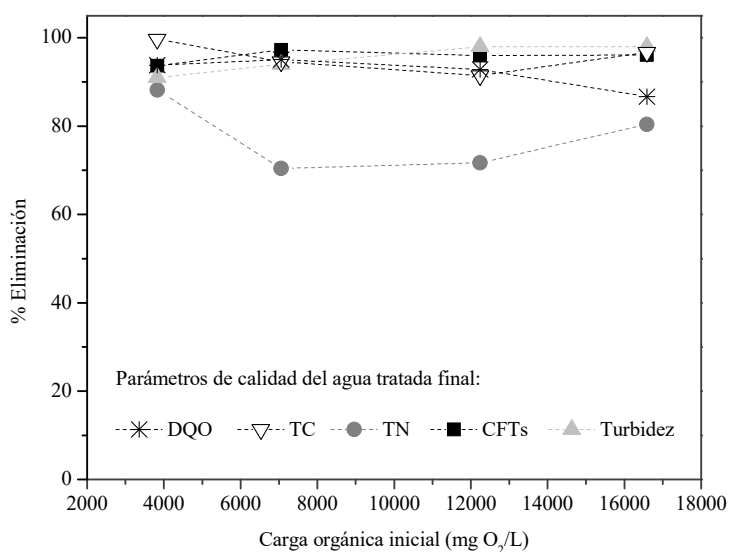


Figura 6.51. Porcentajes de eliminación registrados para los diferentes parámetros de calidad del agua tratada después de la aplicación del sistema foto-Fenton a las ARA con diferentes cargas orgánicas. Condiciones de operación: %H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 700 rpm, la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,129 y la estequiometría de la reacción = 160%.

Los experimentos donde se ha aplicado aire además del sistema de foto-Fenton se han alcanzado porcentajes de degradación de TOC 68,0%, TN 76,8%, DQO 77,6%, CFTs 94,0% y Turbidez 98,5%, (Tabla 5.105). Estos porcentajes son muy similares a los alcanzados por el sistema de FotoFenton sin aire (Tabla 5.104) con un exceso de H₂O₂ (160% estequiometría) y el doble de dosis de catalizador (TOC 85%, TN 70%, DQO 86%, CFTs 96% y Turbidez 97,8%). Por lo que el exceso de agua oxigenada y de catalizador

para que la degradación por Foto-fenton sea óptima se puede suplir con un caudal de aire establecido experimentalmente.

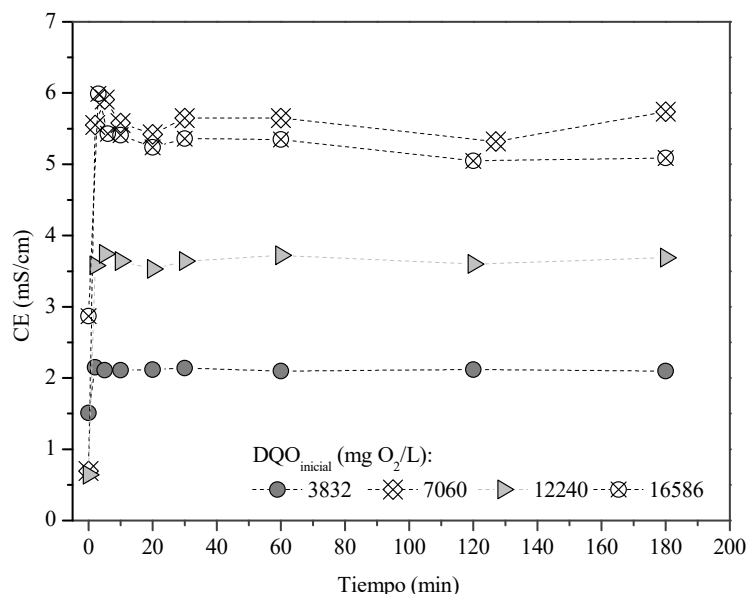


Figura 6.52. Variación de la conductividad eléctrica de las ARAs con diferentes cargas orgánicas iniciales a lo largo de su tratamiento por el sistema de foto-Fenton. Condiciones de operación: %H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 700 rpm, la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,129 y la estequiometría de la reacción = 160%.

6.3.2.5. Influencia de la lámpara de luz UV utilizada

Como bien se sabe, a longitudes de onda inferiores a 350 nm se promueve la fotólisis del peróxido de hidrógeno, por lo que algunos investigadores han usado filtros de luz UV para sólo tener longitudes de onda mayores y así estudiar el efecto de la luz UV sólo en la reacción de óxido-reducción del reactivo de Fenton promovido con radiaciones con longitudes de onda superiores a 350 nm (Nadtochenko y Kiwi, 1998; Martínez et al., 2005).

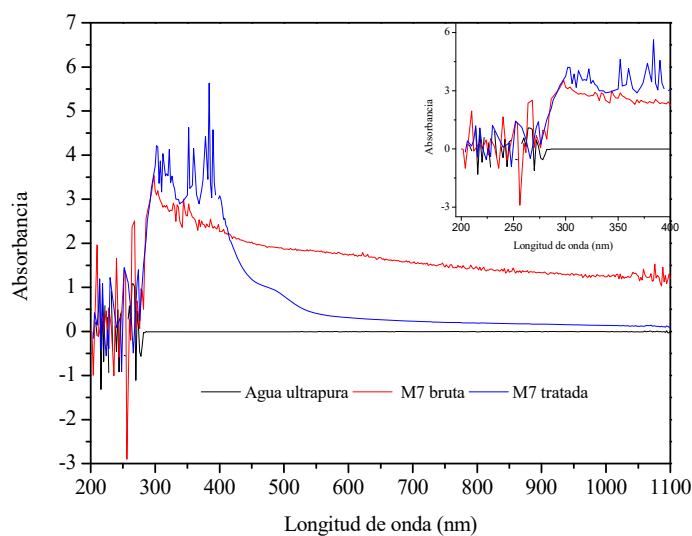
A la hora del uso de lámparas comerciales, el tipo de la lámpara y su potencia son determinantes a la hora de realizar la degradación por el sistema foto-Fenton (Herney-Ramirez et al., 2010). A título de ejemplo, para la degradación de compuestos fenólicos, el uso de la luz UV-C (200-280 nm) permite obtener mejores resultados de degradación en cortos períodos de tiempo. Además, en estudios comparativos de la eficacia de la radiación usando lámparas que emiten luz UV-C (15 W) con lámparas que emiten luz UV-A (315-400 nm) de menos potencia (40 W) se ha obtenido mejores resultados en términos de degradación. Hecho que se puede justificar con que la luz UV-C se absorbe con mayor eficiencia por parte de los compuestos orgánicos y el oxidante presentes en el sistema (compuestos fenólicos y peróxido de hidrógeno), (Iurascu et al., 2009). Por otra parte, los iones de Fe⁺³ absorben mejor la luz UV-C, por lo que el rendimiento cuántico de la reacción de foto-reducción del hierro aumenta considerablemente cuando la longitud de onda disminuye (Feng et al., 2003).

El aumento de la potencia de la lámpara (aumento de la intensidad de radiación) incrementa la actividad catalítica de la foto-reducción del Fe^{+3} a Fe^{+2} que se acompaña con mayor generación de los radicales OH permitiendo mayor grado de degradación (Sum et al., 2005). En base a lo anterior, en esta Tesis se ha optado por el uso de lámparas que emiten luz UV en un amplio rango para cubrir todas las reacciones posibles relacionadas con la degradación de la materia orgánica por el sistema de foto-Fenton.

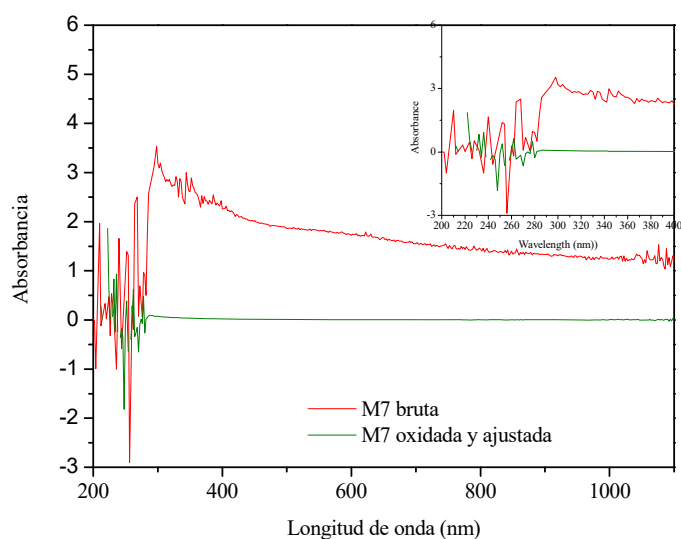
La Figura 6.53 muestra una comparativa entre el espectro del ARA (M7) cruda, tratada por el sistema de foto-Fenton sin y con neutralización y el agua ultrapura. Como puede verse el espectro del ARA después de su degradación por el sistema foto-Fenton (sin neutralización a posteriori) se aproxima al espectro del agua ultrapura. En especial, en la zona de las longitudes de onda superiores a 550 nm y cuando se realiza una neutralización a posteriori de la fotooxidación los espectros del agua tratada resultante y el agua ultrapura son casi idénticos.

Normalmente, los picos de absorción que aparecen en el rango 270-450 nm corresponden a los compuestos conjugados, tales como los compuestos fenólicos y lignina cuyo máximo pico se encuentra a 416 nm (Chandran et al., 2012; Belaid et al., 2013). Sin embargo, en la muestra oxidada (agua tratada) los compuestos fenólicos finales son prácticamente despreciables (≈ 2 mg/L). La materia grasa, normalmente, se manifiesta con picos de absorción en el rango de 350-530 nm que también han sido eliminados indicando su completa degradación (Tarakowski et al., 2014). Por lo tanto, los picos que aparecen en el rango 270-450 nm del ARA tratada (M7) en la Figura 6.53a son debidos a interferencias por la mala separación de las fases sólido-líquido en el caso de no neutralización.

La Figura 6.54 muestra el aspecto y la calidad del ARA (M7) bruta, oxidada, neutralizada y sedimentada. En la Figura 6.54B se aprecia el color correspondiente al agua tratada tras la fotooxidación sin ajuste de pH. Este color es debido a las partículas suspendidas y a la presencia de iones de hierro (Belaid et al., 2013). Para la decoloración del agua tratada hace falta eliminar los iones de hierro que se pueden sedimentar con el ajuste del pH a 7,5 (Figura 6.54D). En la Figura 6.54C se observa el aspecto final del ARA tratada tras el ajuste de pH y separación de las fases (líquido-sólido). Para este agua los picos que aparecían en el rango 270 - 450 nm debido a las interferencias de los iones de hierro (Belaid et al., 2013) se han desaparecido.



(a)



(b)

Figura 6.53. Espectros de luz UV-visible de ARA cruda y después de diferentes tratamientos. 1) Línea roja corresponde a ARA cruda (M7). 2) Línea azul corresponde a ARA (M7) tratada por el sistema foto-Fenton sin neutralización a posteriori (sin ajuste de pH después de la oxidación). 3) línea verde corresponde a ARA (M7) tratada por el sistema foto-Fenton, neutralizada y separadas las fases sólido-líquido. 4) Línea negra corresponde a agua ultrapura. Condiciones de operación: DQO inicial = 7060 mg O₂/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 600 rpm, estequiometría de la reacción = 160% y la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125.

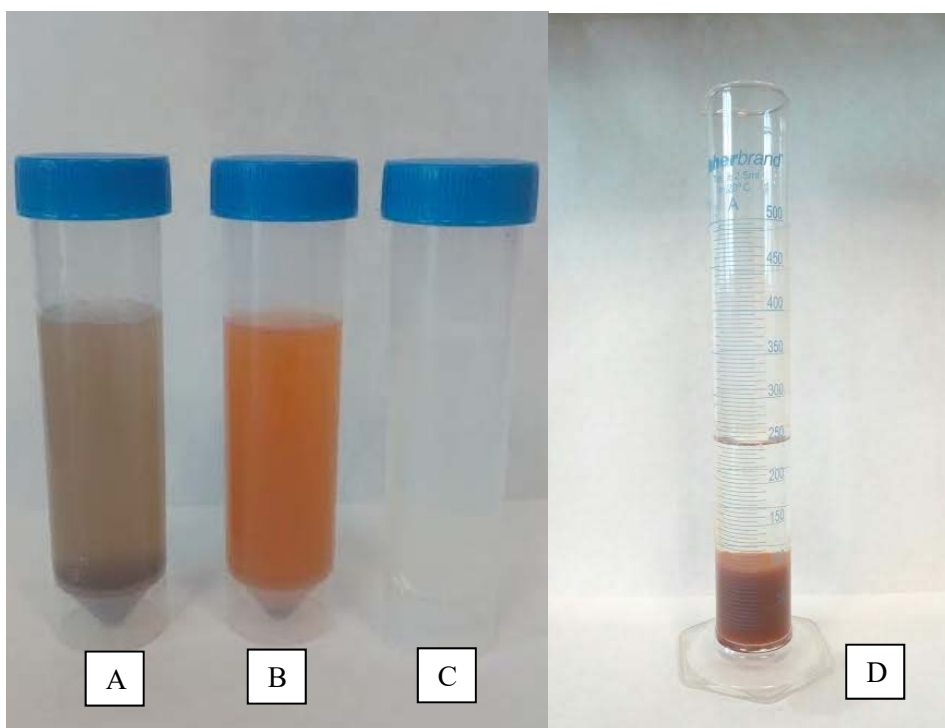


Figura 6.54. Aspecto y calidad del ARA (M7) bruta, oxidada, neutralizada y sedimentada. A: ARA bruta (M7), B: ARA (M7) oxidada, C: ARA oxidada, neutralizada a pH = 7,5 y separadas de forma natura las fases sólida de la líquida, D: ARA oxidada y neutralizada a pH = 7,5 (sin la separadas de las fases sólida de la líquida). Condiciones de operación: DQO inicial = 7060 mg O₂/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 600 rpm, estequiometría de la reacción = 160% y la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125.

Para el estudio de la influencia del tipo de la lámpara de luz UV, se han adquirido cuatro lámparas comerciales que son del tipo 1) estándar, 2) Z1, 3) Z2 y 4) Z3. Estas lámparas son lámparas de inmersión de mercurio de media presión que emiten en un amplio rango de longitudes de ondas. De hecho, emiten en el rango UV y visible desde longitudes de ondas de 10 nm a 700 nm con diferencia en la distribución del perfil de emisión de cada lámpara. Esta diferencia se alcanza gracias al tratamiento de la lámpara con metales dopantes que permiten el desplazamiento de los picos y por lo tanto la distribución del perfil de emisión. La lámpara tipo standard no está dopada. Sin embargo, las del tipo Z1, Z2 y Z3 son las lámparas dopadas. La lámpara tipo estándar y Z3 presentan un pico máximo (>90%) a 366 nm. Sus perfiles de emisión pueden observarse en el Anexo II. La principal diferencia entre estos dos tipos es que Z3 presenta además un pico de emisión a 505 nm. La lámpara tipo Z1 presenta un pico máximo a 436 nm y la del tipo Z2 a 536 nm. Estas lámparas además son útiles para estudiar el efecto fotolítico de ciertos compuestos que absorben en la longitud de onda específica del rango visible como por ejemplo el licopeno, $\lambda_{\text{max}} = 505$ nm, (Davis et al. 2003).

La Figura 6.55 muestra la degradación del ARA en base al valor del TOC durante el transcurso del experimento aplicando el sistema de oxidación de foto-Fenton para las cuatro lámparas comerciales mencionadas anteriormente. En todos los experimentos como puede observarse la degradación de las ARA

transcurre en dos etapas principales. La primera de poca duración (dos minutos aproximadamente) donde los valores de TOC disminuyen de forma brusca desde 1063 mg/L a 40-45 mg/L, registrando una eliminación de la materia orgánica en base al TOC igual al 96 %. La segunda etapa de degradación es más lenta y ocurre en los siguientes 30 min registrando una eliminación de materia orgánica en función del TOC igual a 2%. Para luego, no registrar una degradación apreciable en concepto de TOC.

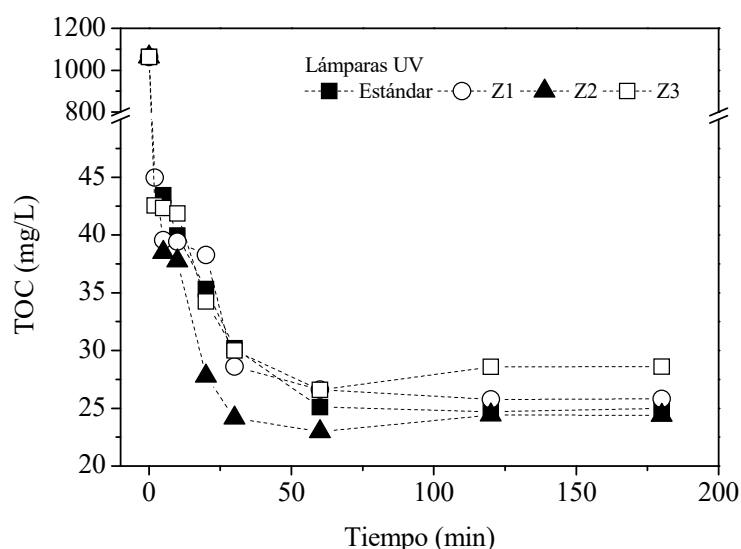


Fig. 6.55. Variación en la degradación de la materia orgánica de las ARA en base al valor del TOC empleando las cuatro lámparas comerciales de luz UV en el sistema de foto-Fenton. Condiciones de operación: DQO inicial = 7627 mg O₂/L, [H₂O₂] = 24 g/L, [FeCl₃] = 2,5 g/L, H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 600 rpm, estequiometría de la reacción = 150% y la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125.

El estudio de toxicidad llevado a cabo para las aguas tratada indica que *D. magna* se ve afectada en el 100% de individuos (LC₅₀ = 9,05) por la toxicidad de las aguas finales en todos los casos excepto en el agua tratada usando la lámpara tipo Z1 (LC₅₀ = 12,41 con un intervalo de confianza de 9,05-18,43). En este sentido, el hierro residual final en el agua tratada en el experimento con la lámpara tipo Z1 es igual 60 mg/L y es menor que el determinado en los otros experimentos que era igual a 70 mg/L. Esta diferencia de 10 mg/L de hierro residual final puede ser debida a que la etapa de neutralización no se ha realizado de forma homogénea. Este hecho, indica la sensibilidad de los organismos *D. magna* al hierro como elemento tóxico si supera ciertas concentraciones. En este sentido, Okamoto et al., (2015) determinaron un EC₅₀ para la sal FeCl₃·6H₂O para *D. magna Strauss* de 6,70 mg/L.

Van Anholt et al., (2002), expusieron los organismos *D. magna* a un caudal real de río donde se añadía una dosis de 0,520 y 0,620 mg de hierro total/L. Como resultado del estudio concluyeron que no se podía dar resultados claros del efecto letal del hierro sobre los dáfhnidos en las aguas naturales pero sí encontraron una reducción en el número de dáfhnidos en los sitios con mayor dosis de hierro y demostraron que a dichas concentraciones de hierro tenían efectos adversos tales como la reducción de la cría. En el caso de concentraciones de 0,620 mg de hierro total/L un 30% de su descendencia fue no viable mientras que a

concentraciones de 0,520 mg/L la descendencia se redujo en un 11%. Esto es debido a que los propios daphnidos también incorporan los metales en su metabolismo (se acumula en su tracto intestinal) interfiriendo en su digestión y reduciendo la asimilación de nutrientes.

La inconclusión se debe sobre todo a que las especies químicas de hierro presentes en aguas naturales dependen de factores como el pH, la temperatura, el oxígeno disuelto y otros factores físico-químicos (Davison, 1993). Por lo que las circunstancias locales determinan la toxicidad del hierro en los daphnidos haciendo difícil su reproducción a nivel de laboratorio (Lappivaara et al. 1999). Por ejemplo, se sabe que la presencia de microalgas y de sólidos totales en las aguas ejerce una influencia positiva sobre la toxicidad de ciertos metales en las *D. magna* dado que tanto las microalgas como los sólidos en suspensión adsorben los metales disminuyendo su concentración e incrementando la viabilidad de los organismos (Weltens et al. 2000).

La Tabla 6.29 muestra los valores finales y los porcentajes de degradación de los parámetros principales de las aguas residuales tratadas por foto-Fenton usando las diferentes lámparas de luz ultravioleta. En general, no se aprecian diferencias en cuanto a los porcentajes de degradación alcanzados por las diferentes lámparas de ninguno de los parámetros. Este hecho implica que la distribución de la intensidad de emisión a diferentes longitudes de onda (UV = 200-400 nm y VIS = 400-700 nm) tiene un efecto mínimo en comparación con la potencia de la lámpara para las lámparas de media presión.

La degradación de los compuestos fenólicos totales fue eficiente con niveles de degradación entre 87.9%-97.0%. Hecho que se puede justificar que las lámparas emiten a longitudes de onda por debajo de 320 nm que permiten la degradación de los compuestos fenólicos (He et al., 2004).

En el caso de la turbidez, los valores de eliminación se encuentran por encima de 90%. Es importante resaltar que la turbidez representa una barrera en la penetración de la luz UV en el agua residual. Las lámparas de media presión presentan radiaciones con suficiente intensidad como para penetrar a través de estas muestras que inicialmente presentan una turbidez elevada. El pH (de valor 2-3) también contribuye a aumentar la turbidez debido al balance de las especies de hierro (Villota et al. 2016). Tras el tratamiento de las ARA, el pH se ajustó a 7,5 lo que originó la formación de la sales $\text{Fe}(\text{OH})_3$ las cuales sedimentan, reduciendo la turbidez hasta prácticamente valores de 0 FTU en la fase líquida.

Teniendo en cuenta los valores finales similares de los principales parámetros de calidad obtenidos por cada lámpara comercial UV, se puede considerar unos valores medios de DQO, TC, TOC, TN, CFTs y turbidez de 375 ± 106 mg O_2 /L, $55,6 \pm 2,3$ mg/L, $29,6 \pm 1,8$ mg/L, $8,4 \pm 0,9$ mg/L, $3,4 \pm 1,0$ mg/L and $67,4 \pm 15,0$ mg/L, respectivamente (Tabla 6.29). Estos valores finales se reducirían aún más si tuviera lugar el ajuste de pH a 7,5.

Tabla 6.29. Influencia de las lámparas UV comerciales usadas en los porcentajes de eliminación final de los principales parámetros de las ARA tratadas por foto-Fenton. Condiciones de operación: DQO inicial = 7627 mg O₂/L, [H₂O₂] = 24 g/L, [FeCl₃] = 2,5 g/L, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 600 rpm, Estequiometría de reacción = 150% y la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125.

Lámparas UV	Valores finales, mg/L						% Eliminación					
	DQO	TC	TOC	TN	CFTs	Turbidez _*	DQO	TC	TOC	TN	CFTs	Turbidez _z
Estándar	383	57,5	26,9	7,43	2,70	67,1	95,0	95,2	97,5	81,1	94,1	91,0
Z1	575	52,0	30,0	9,63	2,76	55,2	92,5	95,4	96,8	71,0	93,2	92,6
Z2	270	56,0	28,5	9,17	4,07	64,5	96,5	95,3	97,3	79,1	87,9	91,4
Z3	344	58,2	30,7	8,62	5,07	95,7	95,5	94,9	96,7	79,9	87,9	91,2
20 g H ₂ O ₂ /L	305	54,1	31,7	7,37	2,35	54,4	96,1	95,8	96,8	63,2	97,0	96,1
Valores medios	375±106	55,6±2,3	29,6±1,8	8,4±0,9	3,4±1,0	67,4±15,0	95,0±1,4	94,0±1,2	96,3±0,6	74,9±6,8	93,6±2,5	92,5±1,9

*Unidades de medida de la Turbidez, FTU.

Finalmente, es interesante indicar que en los trabajos previos de Martínez et al., (2008) y (2010) se diseñó e implantó una planta industrial de tratamiento de ARA procedente del sistema de dos fases por el sistema Fenton con un caudal a la salida de la planta de 3-5 m³/h. El proceso se llevó a cabo en una planta donde se desarrollaron las siguientes operaciones unitarias: 1) Oxidación química en un reactor, 2) Neutralización, 3) Separación sólido-líquida en un decánter y 4) Filtración utilizando un sistema de filtros formado por dos filtros de arena conectados en paralelo y un tercero en tándem con huesos de aceitunas como lecho filtrante.

El agua obtenida de la planta industrial puede ser usada para la irrigación directa o puede ser conducida hacia un tratamiento terciario a los sistemas de aguas residuales municipales. En este proceso, la degradación de DQO por la reacción Fenton (en el reactor químico) durante 3h alcanzó el 56,1% y el rendimiento de purificación por la planta fue del 86,2%. En este sentido, la integración de un nuevo método de oxidación basado en la reacción de foto-Fenton implicaría una mejora sustancial en la calidad del agua final con valores de los parámetros de calidad cercanos a los del agua potable, además de una reducción del tiempo de operación. Por lo tanto, es esencial estudiar los efectos del escalado del proceso de oxidación avanzada con el uso de las lámparas de luz UV en el sistema de foto-Fenton.

6.3.2.6. Escalado del sistema de foto-Fenton

La mayoría de los trabajos publicados sobre la degradación fotocatalítica de las ARA a gran escala han sido con la utilización de la luz solar y no con luz UV artificial (Michael et al., 2014; Ioannou-Ttofa et al., 2017; Gernjak et al., 2004). En este sentido, se han realizado experimentos a mayor volumen (10 L) con el fin de analizar el alcance de la reacción de foto-Fenton.

Los resultados del grado de la conversión de la materia orgánica del ARA en base al valor del TOC se representan en la Figura 6.56. En dicha Figura se puede ver una comparativa entre la fotooxidación realizada en un litro (700 mL de volumen de trabajo) y en 10 litros (6,5 L de volumen de trabajo). En el caso del reactor de 10 L se ha realizado la fotooxidación con una y con dos lámparas de luz ultravioleta. Los tres experimentos se han realizado en condiciones de operación similares (en el reactor pequeño se ha empleado una estequiometría de reacción de 160 %) y con la misma ARA (DQO inicial = 16586 mg O₂/L). La única diferencia se encuentra en el sistema de agitación. En el reactor de 1 L se ha empleado una agitación magnética ya que considerando el diseño de este fotorreactor no es posible la introducción de un eje de agitación con sus aspas. Sin embargo, en el fotorreactor de 10 L la agitación ha sido mecánica donde al final del eje de agitación se ha colocado una turbina (Figura 6.57).

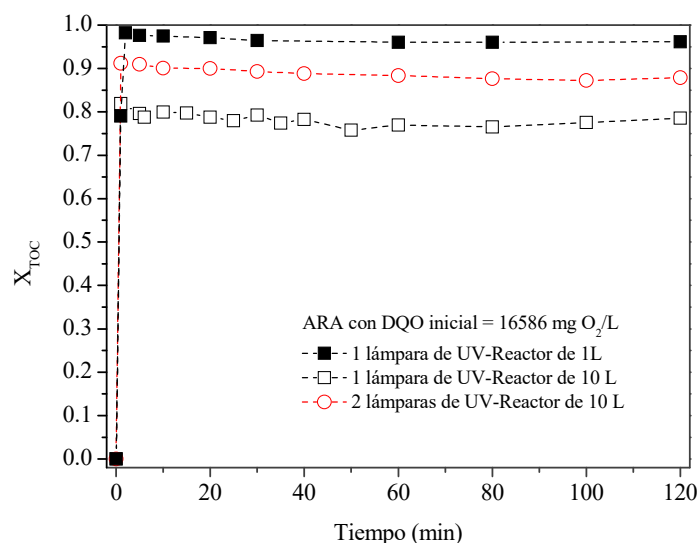


Figura 6.56. Influencia del cambio de escala y el número de lámparas de luz ultravioleta en la fotodegradación de las ARA (Variación del grado de conversión en base al valor del TOC durante el transcurso de los experimentos). Condiciones comunes de operación: DQO inicial = 16586 mg O₂/L, pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 1000 rpm, estequiometría de la reacción = 100%, la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,06. Nota en el reactor pequeño se ha empleado una estequiometría de reacción de 160 %.

A partir de la Figura 6.56 se puede ver que la máxima degradación ($X_{TOC, medio} = 0,962$) se ha alcanzado en el reactor pequeño de 1 L. En el caso del reactor de 10 L el empleo de 2 lámparas de luz UV mejoraría la degradación incremento el grado de conversión de la materia orgánica de $X_{TOC, medio} = 0,785$ para una lámpara de luz UV a $X_{TOC, medio} = 0,879$ para dos lámparas de luz UV.

La Figura 6.57 muestra dos fotografías de los dos reactores empleados en este Tesis Doctoral donde se aprecia la influencia del diseño del reactor en la degradación de las ARA. En el reactor de 1L con una lámpara de luz UV (Figura 6.57a) el diseño del reactor permite que la luz UV alcanza todo el líquido del reactor de forma sencilla considerando el poco espesor del líquido que la luz UV debe penetrar (2 cm distancia de la lámpara hasta la pared del reactor. Dimensiones del reactor 8 cm×25 cm). Sin embargo, la agitación magnética (por mosca) permite solo una buena mezcla en la parte inferior del reactor y la presencia de la lámpara de luz UV en el centro del reactor impide que ciertas zonas pueden ser permanentemente agitadas (Zonas laterales altas). En el caso del reactor de 10 L (Figura 6.57b), la luz UV incide en mayor cantidad de líquido (6,5 L volumen de trabajo) y el espesor del líquido que tiene que penetrar es mayor (9 cm distancia entre las lámparas y entre cada lámpara y la pared del reactor. Dimensiones interiores del reactor 20 cm × 35 cm).

Considerando que la estequiometría de reacción en el reactor grande es del 100% mientras en el reactor pequeño es del 160% y comparando los resultados obtenidos en base a la conversión de la materia orgánica (Figura 6.56). Los resultados finales demuestran la alta eficacia alcanzada en el reactor de 10 L respecto al reactor 1 L. Hecho que puede ser justificado considerando que el reactor de 10 L está completamente

cerrado mientras que el reactor de 1 L a la hora de operar es muy difícil conseguir el cierre completo ya que los dos orificios de toma de muestra y alimentación del H_2O_2 están abiertos. Además, en el reactor de 1 L es muy difícil a veces que no salga espuma fuera del reactor. Todo ello, permite la salida de los radicales del oxígeno en forma de gas mientras en el reactor de 10 L pueden volver a disolverse y reaccionar con la materia orgánica.

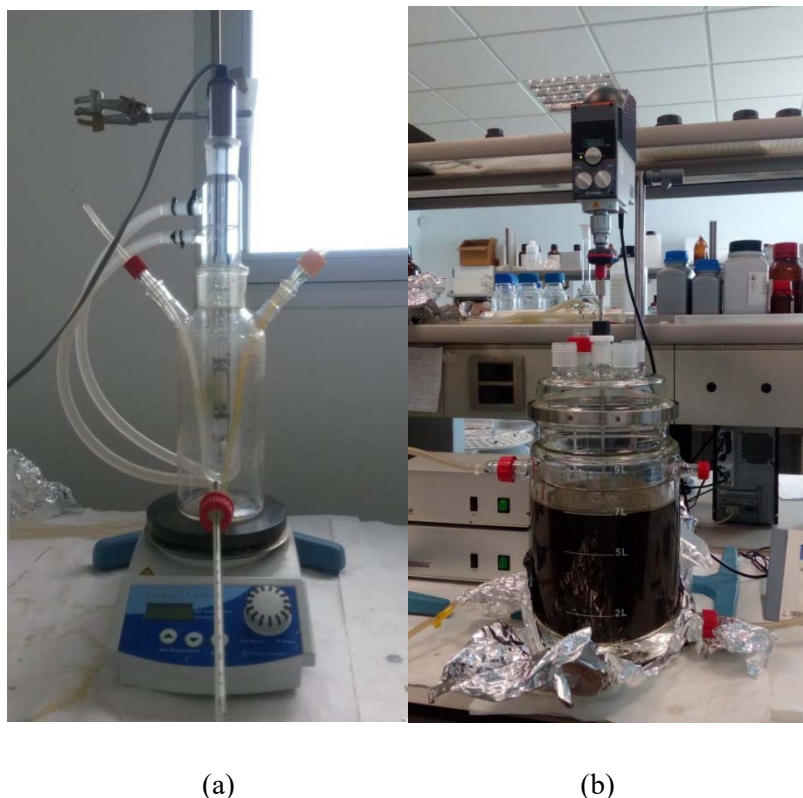


Figura 6.57. Fotografías de los dos reactores empleados, a) reactor de 1 L y b) reactor de 10 L.

La Figura 6.58 muestra la degradación de los compuesto fenólicos durante el transcurso de los experimentos en reactores de 10 L. En general, en los reactores de 1 L, la degradación de los compuestos fenólico ha sido prácticamente instantánea y desde el primer minuto de la reacción alcanzan los máximos valores de degradación. Sin embargo, en el caso del reactor de 10 L la degradación ocurre en dos etapas. Una instantánea ocurre durante el primer minuto y degrada gran parte de los compuestos fenólicos ($\approx 80\%$) y una segunda etapa de degradación progresiva donde se alcanza el máximo después de 30 min aproximadamente. Además, la degradación es superior cuando se usan dos lámparas en lugar de una lámpara de luz UV. Este último hecho, se debe a que la degradación está vinculada de forma directa a la luz UV y la potencia de la lámpara. Al aumentar el número de lámparas y por lo tanto la potencia aplicada al mismo volumen de agua se incrementa la degradación.

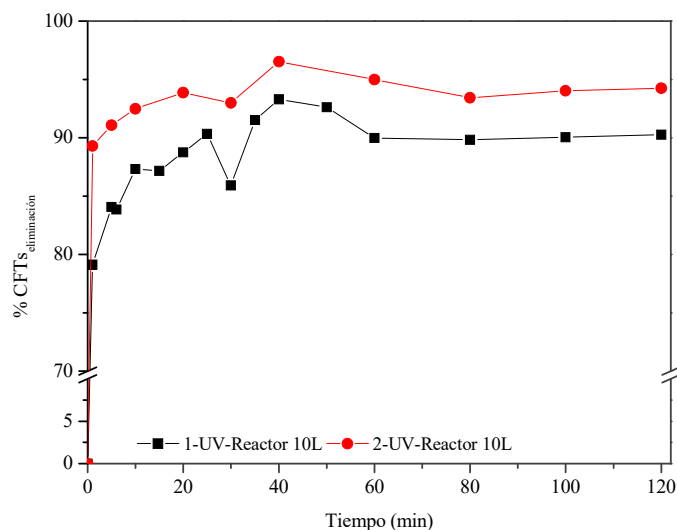


Figura 6.58. Porcentaje de eliminación de los compuestos fenólicos totales frente al tiempo durante el tratamiento de ARA por foto-Fenton. Línea verde corresponde a una ARA con una DQO inicial = 7060 mg O₂/L en un reactor de 1 L y una lámpara de luz UV. Las líneas negra y roja corresponde a una ARA con una DQO inicial = 16,586 mg O₂/L utilizando una o dos lámparas de luz UV, respectivamente. Condiciones comunes de operación: pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 1000 rpm, estequiometría de reacción = 100% y la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,06.

La eliminación de turbidez ocurre de forma similar a los compuestos fenólicos pero la diferencia en el porcentaje de eliminación de turbidez al utilizar una o dos lámparas de luz UV es prácticamente despreciable y en ambos casos los porcentajes de eliminación de turbidez son superiores al 99% (Figura 6.59).

La variación del pH a lo largo de los experimentos con una o dos lámparas es despreciable. Sin embargo, la conductividad eléctrica es mayor cuando se usan 2 lámparas de luz UV. Hecho que puede ser debido a la mayor producción de iones procedentes de la descomposición del H₂O₂ y de los compuestos orgánicos (Figura 6.60).

La Tabla 6.30 muestra los valores promedio de los diferentes parámetros de calidad de las ARAs tratadas por el sistema de foto-Fenton en el reactor de 1 L y de 10 L con una o dos lámparas de luz UV.

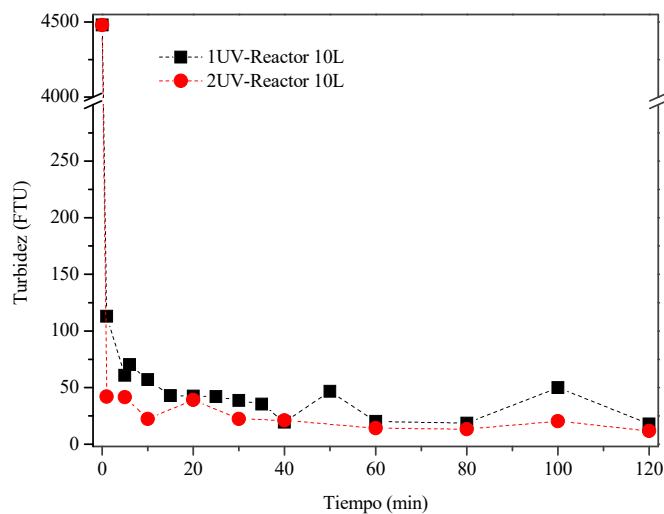


Figura 6.59. Variación en la turbidez del ARA durante el transcurso de los experimentos realizados con una o dos lámparas de luz UV en el reactor de 10 L. Condiciones comunes de operación: pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 1000 rpm, estequiometría de reacción = 100% y la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,06$.

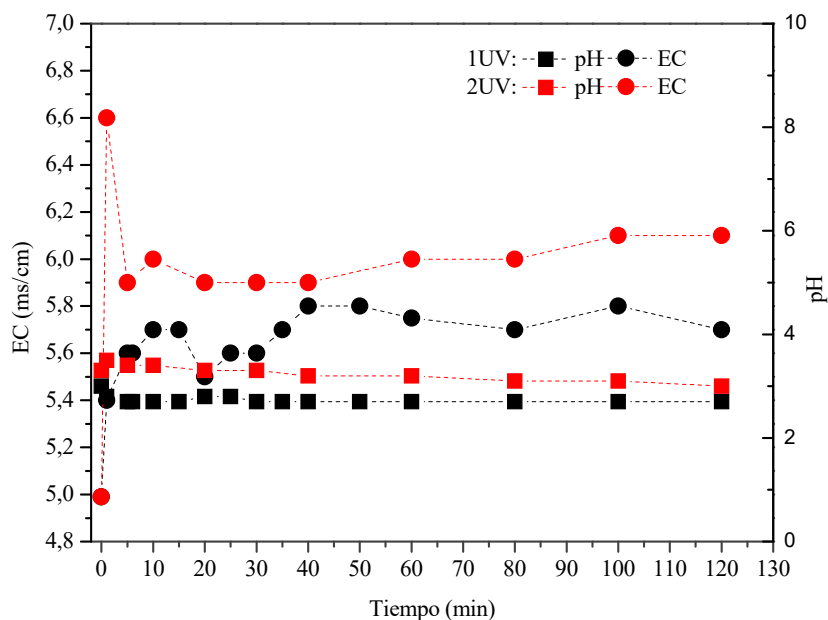


Figura 6.60. Variación en el pH y la conductividad eléctrica a lo largo de los experimentos realizados con una o dos lámparas de luz UV en el reactor de 10 L. Condiciones comunes de operación: pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 1000 rpm, estequiometría de reacción = 100% y la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,06$.

Tabla 6.30. Valores finales del ARA tratada por el sistema de foto-Fenton en reactores de 1 y de 10 L (con una o dos lámparas de luz UV). Condiciones comunes de operación: pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 1000 rpm, estequiometría de la reacción = 100%, la relación $[\text{FeCl}_3]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,06$. Nota en el reactor pequeño se ha empleado una estequiometría de reacción de 160 %.

Nº. lámparas UV	Vol. Reactor (L)	DQO inicial (mg O ₂ /L)	Valores finales				
			DQO (mg O ₂ /L)	TC (mg/L)	TN (mg/L)	CFTs (mg/L)	Turbidez (FTU)
1	1	16586*	2224	697	21,7	11,1	57,2
1	10	16586	2327	1160	74,0	12,2	29,7
2	10	16586	1573	637	66,4	8,27	20,5

*Estequiometría de la reacción = 160%.

Finalmente, indicar que el análisis toxicológico de las ARAs antes y después del tratamiento por foto-Fenton a escala semi-industrial usando una lámpara UV muestra una toxicidad del 100 %. Hecho que ha sido explicado anteriormente y es debido a la presencia del hierro en el agua final tratada (52,5 mg/L).

6.3.3. Bibliografía

- Andreozzi R, Canterino M, Di Somma I, Giudice RL, Marotta R, Pinto G, Pollio A (2008). Effect of combined physico-chemical processes on the phytotoxicity of olive mill wastewaters. *Water Res*, 42(6):1684-1692.
- Balamane-Zizi O, Ait-Amara H (2012). Study of the Simultaneous Elimination of Phosphates and Heavy Metals Contained In Dairy Wastewater by A Physical-Chemical and Biological Mixed Process; Consequences on the Biodegradability. *Energy Procedia*, 18:1341-1360.
- Bamwenda GR, Sayama K, Arakawa H (1999). The effect of selected reaction parameters on the photoproduction of oxygen and hydrogen from a $\text{WO}_3\text{-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ aqueous suspension. *J Photochem Photobiol-A*, 122(3):175-183.
- Bedia J, Monsalvo VM, Rodriguez JJ, Mohedano AF (2017). Iron catalysts by chemical activation of sewage sludge with FeCl_3 for CWPO. *Chem Eng J*, 318:224-230.
- Belaid C, Khadraoui M, Mseddi S, Kallel M, Elleuch B, Fauvarque JF (2013). Electrochemical treatment of olive mill wastewater: treatment extent and effluent phenolic compounds monitoring using some uncommon analytical tools. *J Environ Sci*, 25(1):220-230.
- Boye B, Dieng MM, Brillas E (2002). Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environ Sci Technol*, 36(13):3030-3035.
- Chandran A, Kuriakose S, Mathew T (2012). Synthesis, characterisation and photoresponsive studies of lignin functionalised with 2-(5-(4-Dimethylaminobenzylidene)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)-acetic Acid. *Open J Org Polym Mater*, 2:63-68.
- Davis AR, Fish WW, Perkins-Veazie P (2003). A rapid spectrophotometric method for analyzing lycopene content in tomato and tomato products. *Postharvest Biol Tec*, 28:425-430.
- Davison W (1993) Iron and manganese in lakes. *Earth Sci Rev*, 34:119–163
- Delgado-Bonald A, Martín-Torres FJ (2013) A mathematic Approach to Nitrogen Fixation Through Earth History. The Early evolution of the Atmospheres of Terrestrial Planets, 25-26. Springer 2013.
- Dong Q, Parker W, Dagnew M (2015). Impact of FeCl_3 dosing on AnMBR treatment of municipal wastewater. *Water Res*, 80:281-293.
- El Gohary FA, Badawy MI, El-Khatee MA, El-Kalliny AS (2009) Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *J Hazard Mater*, 162:1536–1541.
- Franch MI, Ayllón JA, Peral J, Domènech X (2004). Fe (III) photocatalyzed degradation of low chain carboxylic acids: implications of the iron salt. *Appl Catal B-Environ*, 50(2):89-99.

- Feng J, Hu X, Yue PL, Zhu HY, Lu GQ (2003). Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. *Water Res*, 37(15):3776-3784.
- Freitas AR, Rubira AF, Muniz ECJ (2010). Polychloroprene degradation by photo- Fenton. Conductivity measures as new approach for detecting/Evaluation of degradation products. *J Polym Environ* 18(4):668-673.
- Gernjak W, Maldonado MI, Malato S, Caceres J, Krutzler T, Glaser A, Bauer R (2004). Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton. *Sol Energy*, 77(5):567-572.
- Guo X, Wei Z, Wu Q, Li C, Qian T, Zheng W (2016). Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability: field experiments. *Chemosphere*, 147:412-419.
- He F, Lei LC (2004). Degradation kinetics and mechanism of phenol in photo-Fenton process. *Univ Sci*, 5(2):198-205.
- Hermosilla D, Cortijo M, Huang CP (2009). The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Chem Eng J*, 155(3):637-646.
- Hermanson MH, Hites RA (1990). Polychlorinated biphenyls in tree bark. *Env Sci Technol*, 24(5):666-671.
- Herney-Ramirez J, Vicente MA, Madeira LM (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. *Appl Catal B-Environ*, 98(1):10-26.
- Hodaifa G, Ochando-Pulido JM, Rodriguez-Vives S, Martinez-Ferez A (2013). Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. *Chem Eng J*, 220(15):117-124.
- Hodaifa G, Agabo C, Moya AJ, Pacheco R (2015). Treatment of olive oil mill wastewater by UV-light and UV/H₂O₂. *Inter J Green Technol*, 1:46-53.
- Hodaifa G, Ochando-Pulido JM, Rodriguez-Vives S, Martinez-Ferez, A (2013). Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. *Chem Eng J*, 220:117-124.
- Ioannou-Ttofa L, Michael-Kordatou I, Fattas SC, Eusebio A, Ribeiro B, Rusan M, Wiesman Z. (2017). Treatment efficiency and economic feasibility of biological oxidation, membrane filtration and separation processes, and advanced oxidation for the purification and valorization of olive mill wastewater. *Water Res*, 114:1-13.

- Iurascu B, Siminiceanu I, Vione D, Vicente MA, Gil A (2009). Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Res*, 43(5):1313-1322.
- Joshi SS, Ranade VV (2016). *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. Chapter 6. Fundamentals of Homogeneous Catalysis. Elsevier 2016.
- Kasiri MB, Aleboyeh H, Aleboyeh A (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Appl Catal B-Environ*, 84(1):9-15.
- Krýsová H, Jirkovský J, Krýsa J, Mailhot G, Bolte M. (2003) Comparative kinetic study of atrazine photodegradation in aqueous Fe (ClO₄)₃ solutions and TiO₂ suspensions. *Appl Catal B-Environ*, 40(1):1-12.
- Lofrano G, Meriç S, Belgiorno V, Napoli RM (2007). Fenton's oxidation of various-based tanning materials. *Desalination*, 211(1-3):10-21.
- Landau S, Molle G, Fois N, Friedman S, Barkai D, Decandia M, Cabiddu A, Dvash L, Sitzia M (2005). Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) as a novel pasture species for dairy sheep in the Mediterranean conditions of Sardinia and Israel. *Small Rum Res*, 59(2-3):239-249.
- Lappivaara J, Kiviniemi A, Oikari A (1999). Bioaccumulation and subchronic physiological effects of waterborne iron overload on whitefish exposed in humic and nonhumic water. *Arch Environ Contam Toxicol*, 37:196–204.
- Li H, Li Y, Xiang L, Huang Q, Qiu J, Zhang H, Sivaiah MV, Baron F, Barrault J, Petit S, Valange, S. (2015). Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. *J Hazard Mater*, 287:32-41.
- Lucas MS, Peres JA (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigm*, 71(3):236-244.
- Mancinelli RL, McKay C, (1988). The evolution of nitrogen cycling. *Orig Life Evol Biosph*, 18:311-325.
- Martínez Nieto L, Villén Jiménez M, Hodaifa G, Rodríguez Vives S, Giménez Casares JA (2008) Procedimiento para la depuración de aguas residuales, Oficina Española de Patentes y Marcas, N°. 2282043.
- Martínez Nieto L, Hodaifa G, Rodríguez S, Giménez JA, Ochando J (2011) Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction, *Chem Eng J*, 173(2):503-510.
- Martínez F, Calleja G, Melero JA, Molina R. (2005). Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. *Appl Catal B-Environ*, 60(3):181-190

- Martínez-Nieto L, Villen-Jimenez M, Hodaifa G, Rodríguez S, Gimenez JA (2008). Process for purification of wastewater from industrial olive oil production. Spanish Patent No. ES 2282043.
- Martínez-Nieto L, Hodaifa G, Rodríguez S, Gimenez JA (2010). Industrial plant for olive mill wastewater from two-phase treatment by chemical oxidation. *J Environ Eng*, 136 (11):1309-1313.
- Michael I, Hapeshi E, Michael C, Fatta-Kassinos D (2010). Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: evaluation of operational and kinetic parameters. *Water Res*, 44(18):5450-5462.
- Michael I, Panagi A, Ioannou LA, Frontistis Z, Fatta-Kassinos D (2014). Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation. *Water Res*, 60:28-40.
- Moreira FC, Vilar VJ, Ferreira AC, dos Santos FR, Dezotti M, Sousa MA, Gonçalves C, Boaventura RAR, Alpendurada MF (2012). Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale. *Chem Eng J*, 209:429-441.
- Moreira AJ, Borges AC, Gouvea LF, MacLeod TC, Freschi GP (2017). The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 347:160-167.
- Nadtochenko VA, Kiwi J (1998). Photolysis of FeOH²⁺ and FeCl²⁺ in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields. *Inorg Chem*, 37(20):5233-5238.
- Martínez Nieto L, Hodaifa G, Rodríguez S, Giménez JA, Ochando J (2011). Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. *Chem Eng J*, 173(2):503-510.
- Nogueira AA, Souza BM, Dezotti MW, Boaventura RA, Vilar VJ (2017). Ferrioxalate complexes as strategy to drive a photo-Fenton reaction at mild pH conditions: A case study on levofloxacin oxidation. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 345:109-123.
- Okamoto A, Yamamuro M, Tatarazako N (2015). Acute toxicity of 50 metals to *Daphnia magna*. *J Appl Toxicol*, 35(7):824-830.
- Rana S, Suresh S. (2017). Comparison of different Coagulants for Reduction of COD from Textile industry wastewater. *Mater Today-Proceed*, 4(2):567-574.
- Sreeja PH, Sosamony KJ (2016). A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-fenton Process for Textile Wastewater Treatment. *Proc Technol*, 24:217-223.
- Seefeldt SS, Jensen JE, Fuerst EP (1995). Log-logistic analysis of herbicide doseresponse relationship. *Weed Technol*, 9:218-227.

- Su CC, Bellotindos LM, Chang AT, Lu MC (2013). Degradation of acetaminophen in an aerated Fenton reactor. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 44(2):310-316.
- Sum OSN, Feng J, Hub X, Yue PL (2005). Photo-assisted fenton mineralization of an azo-dye acid black 1 using a modified laponite clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst. *Top Catal*, 33(1):233-242.
- Taha MR, Ibrahim, AH. (2014). COD removal from anaerobically treated palm oil mill effluent (AT-POME) via aerated heterogeneous Fenton process: Optimization study. *J Water Proc Eng*, 1:8-16.
- Tamimi M, Qourzal S, Barka N, Assabbane A, Ait-Ichou Y. (2008). Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Sep Purif Technol*, 61(1):103-108.
- Tarakowski R, Malanowski A, Kosciesza R, Siegoczynski RM (2014). VIS spectroscopy and pressure induced phase transitions. Chasing the olive oils quality. *J Food Eng*, 122:28-32.
- Van Anholt RD, Spanings FAT, Knol AH, Van der Velden JA, Bonga SW (2002). Effects of iron sulfate dosage on the water flea (*Daphnia magna* Straus) and early development of carp (*Cyprinus carpio* L.). *Arch Environ Contam Toxicol*, 42(2):182-192.
- Verlicchi P, Masotti L, Galletti A (2011). Wastewater polishing index: a tool for a rapid quality assessment of reclaimed wastewater. *Environ Monit Assess*, 173:266-267.
- Villota N, Lomas JM, Camarero LM (2016). Study of the paracetamol degradation pathway that generates color and turbidity in oxidized wastewaters by photo- Fenton technology. *J Photochem Photobiol A*, 329(1):113-119.
- Wang N, Zheng T, Zhang G, Wang P (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J environm Chem Eng*, 4(1):762-787.
- Weltens R, Goossens R, Van Puymbroeck S (2000). Ecotoxicity of contaminated suspended solids for filter feeders (*Daphnia magna*). *Arch Environ Contam Toxicol*, 39(3):315-323.
- Wang N, Zheng T, Zhang G, Wang P (2016) A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J Environ Chem Eng*, 4:762-787.
- Zhang TY, Lin YL, Xu B, Xia SJ, Tian FX, Gao NY (2016). Effect of UV irradiation on the proportion of organic chloramines in total chlorine in subsequent chlorination. *Chemosphere*, 144:940-947.
- Zapata A, Oller I, Rizzo L, Hilgert S, Maldonado MI, Sánchez-Pérez JA, Malato S (2010). Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. *Appl Catal B-Environ*, 97(1):292-298.

6.4. POST-OXIDACIÓN

En general, después de la oxidación química, donde se lleva a cabo la degradación de la gran parte de materia orgánica presente en las ARA, se realizan varias etapas posteriores que podrían ser las siguientes:

1. Neutralización.
2. Sedimentación natural y forzada.
3. Filtración.

La realización de dichas etapas se debe al bajo pH al que se lleva a cabo la oxidación ($\text{pH} = 3$), a la presencia del catalizador (sales de hierro) que debe ser separado o recirculado y a la alta turbidez del agua oxidada. En este sentido, la bibliografía muestra que muchos autores han optado por la realización de una sedimentación como una operación clave en múltiples procesos ambientales e industriales (Grant et al., 2001). La utilización de la floculación como pre- o post-tratamiento a la aplicación de alguna técnica de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (Gernjak et al., 2004; Ginos et al., 2006; Michael et al., 2014; Ioannou-Ttofa et al., 2017; Makwana et al., 2016; Shi et al., 2017). El uso de las tecnologías de membrana como una operación final para alcanzar los parámetros de calidad del agua tratada (El-Abbassi et al., 2013).

Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, no se han llevado a cabo operaciones de neutralización, floculación-sedimentación y filtración tras cada experimento de foto-Fenton, ya que se han considerado de formas independientes y se ha procedido a su optimización por separado. De hecho, una vez finalizados los experimentos de oxidación química, se han llevado a cabo experimentos de fotodegradación de ARA (Tablas 5.130a, 5.131a, 5.132a, 5.133) para conseguir un volumen grande de agua tratada (foto-oxidada), que a posteriori se ha utilizado en la optimización de las operaciones de post-oxidación.

6.4.1. Neutralización y sedimentación natural

La legislación nacional e internacional indica normalmente un pH entre 6 y 9 para las aguas tratadas. Por ello, se ha optado por hacer un estudio de la influencia del pH en dicho rango ($\text{pH} = 6, 7, 8$ y 9) con el fin de determinar el óptimo valor de pH para llevar a cabo la neutralización y obtener agua tratada final de alta calidad (Tabla 5.134b). En general, se observa poca influencia del pH en la calidad del agua tratada obtenida y por lo tanto se han registrado valores similares de eliminación (Porcentajes de eliminación: $\text{EC} = 66,9 \pm 0,3\%$, $\text{Turbidez} = 98,7 \pm 1,1\%$, $\text{DQO} = 93,4 \pm 1,2\%$, $\text{CFTs} = 97,3 \pm 1,2\%$, $\text{TOC} = 59,2 \pm 4,1\%$, $\text{TC} = 50,9 \pm 5,0\%$, $\text{TN} = 40,2 \pm 0,9\%$, $\text{Hierro} = 99,9 \pm 0,0\%$, $\text{Sodio} = 96,1 \pm 0,8\%$ y $\text{Cloruros} = 4,9 \pm 6,3\%$). Además, es interesante destacar que a $\text{pH} = 9$ el contenido en sólidos totales es ligeramente superior lo que hace aumentar la turbidez.

En la Tabla 5.134b se observa que en general todas las aguas finales obtenidas tras el ajuste de pH tienen valores de $\text{DQO} < 500 \text{ mg/L}$, $\text{hierro} < 10 \text{ mg/L}$, $\text{cloruros} < 2000 \text{ mg/L}$, $\text{fenoles} < 1 \text{ mg/L}$ por debajo de los límites establecidos por la legislación para el vertido de las aguas tratadas procedentes de la actividad de fabricación por aceites y grasas (Clase 1) sin refinar a cauce público (RD 1290/2012). En general, se puede indicar que un ajuste de pH y posterior sedimentación natural puede lograr la separación de un agua tratada de calidad aceptable, pero existe el problema del tiempo necesario para dicha separación. Hoy en día, a nivel industrial se tiende a realizar plantas de tratamiento compactas que operan en continuo. Donde el

tiempo de la separación de las fases (sólido-líquido) es esencial para mantener el funcionamiento en continuo como en reducir los volúmenes de los equipos de sedimentación instalados. En una operación de sedimentación eficiente se premia una rápida separación así como la recuperación del mayor volumen de agua clarificada posible (Martínez Nieto et al., 2011).

La Figura 6.61 muestra la curva de sedimentación, Volumen = f (tiempo de sedimentación), obtenida después de una neutralización a pH. Normalmente, según Kynch (1952) en las curvas de sedimentación se pueden distinguir diferentes zonas:

- A-B. Zona de formación de los flóculos.
- B-C. Zona de decantación frenada.
- C-D. Zona de transición o desaceleración.
- D-E. Zona de compresión de los flóculos.

La teoría de sedimentación de Kynch (1952) es derivada de la ecuación de continuidad ignorando los detalles de las fuerzas en las partículas. Básicamente, se asume que en cualquier punto de la suspensión, la velocidad de sedimentación de la partícula depende únicamente de la concentración de la zona donde se encuentra. Otra simplificación de la teoría es que el efecto de la pared del sedimentador es ignorado y las partículas tienen la misma forma y tamaño.

En todos los experimentos de sedimentación realizados a diferentes valores de pH, se ha detectado que la zona de decantación frenada (Zona BC) tiene un comportamiento lineal (Figura 6.61). Esta linealidad se ha confirmado por ajuste de mínimos cuadrados determinado así la velocidad de sedimentación en dicha zona (Tabla 6.31).

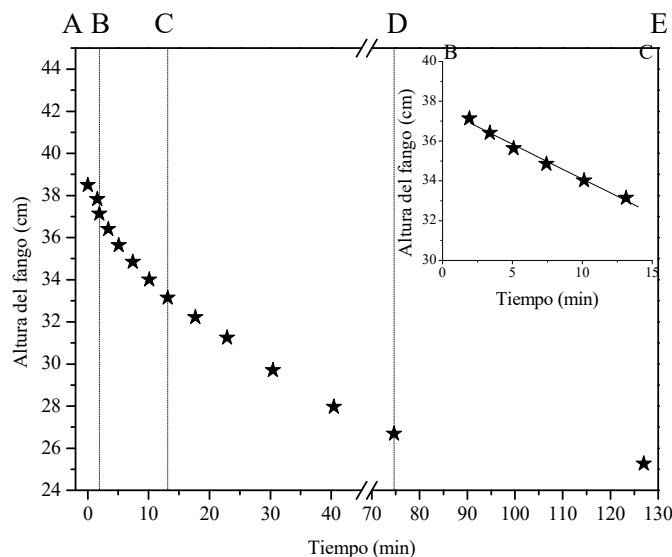


Figura 6.61. Curva de sedimentación con identificación de las distintas zonas según la teoría de Kynch. Condiciones de operación: pH de neutralización = 6.

Tabla 6.31. Ecuaciones lineales correspondientes al ajuste matemático de los datos experimentales de sedimentación en la zona de decantación frenada a distintos pH de neutralización.

pH	Ecuación	R ²	SSR
6	Altura (cm) = - 0,330 tiempo (min) + 37,4	0,993	3,70×10 ⁻²
7	Altura (cm) = - 0,597 tiempo (min) + 38,6	0,996	6,05×10 ⁻²
8	Altura (cm) = - 0,558 tiempo (min) + 38,6	0,999	3,48×10 ⁻³
9	Altura (cm) = - 0,844 tiempo (min) + 38,4	0,989	1,42×10 ⁻¹

En general, se han obtenidos curvas de sedimentaciones similares para los diferentes pH de neutralizaciones previas a la sedimentación. Destacando que a medida se incrementa el valor del pH, la curva de sedimentación es más pronunciada, por lo que la velocidad de sedimentación en valor absoluto en la zona de decantación frenada es superior.

Por otra parte, el ensayo toxicológico se ha llevado a cabo haciendo un seguimiento de los parámetros que pueden generar toxicidad (DQO, CFTs, hierro y cloruro, Figura 6.62) en el caso del experimento de sedimentación realizado después de una neutralización a pH = 8. En este sentido, se ha procedido al cálculo de la concentración del ARA letal para el 50% de la población de *D. magna* (LC₅₀). En este sentido, el ensayo indica que en el caso del ARA cruda (DQO_{M10} = 8781 mg O₂/L) el valor de LC₅₀ = 100% a pesar de tener la máxima concentración de DQO y CFTs. Para el agua oxidada, el valor del parámetro LC₅₀ disminuye a un valor igual a 14,9% siendo más bajos los valores de la DQO y del contenido en compuestos fenólicos totales. Hecho que puede ser justificado por el incremento de las concentraciones de hierro y cloruro en el agua debido a la adición del catalizador. Por otra parte, y una vez realizada la neutralización a pH = 8 con el objetivo de eliminar el hierro, el valor del LC₅₀ vuelve a subir a 100% indicando una toxicidad nula. El cloro no se elimina con la neutralización como se ha podido confirmar en la caracterización del agua antes y después de las neutralizaciones realizadas. Por lo que se confirma que el hierro es el origen de la toxicidad en las aguas oxidadas.

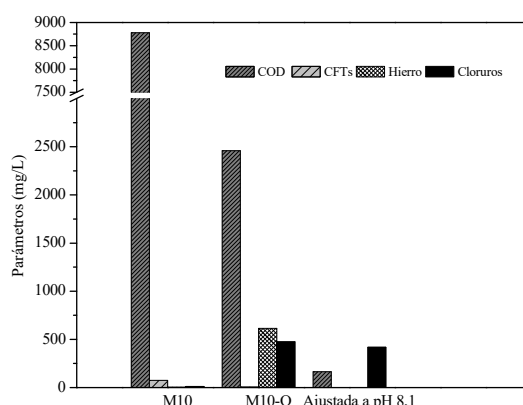


Figura 6.62. Variación de DQO, CFTs, hierro y cloruro durante el proceso de tratamiento del ARA. Condiciones de operación: Sistema de oxidación tipo foto-Fenton, pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 1000 rpm, %H₂O₂ = 7,5% p/v, [H₂O₂] = 24 g/L, estequiometría de reacción = 100%, la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125 y la neutralización se ha llevado a cabo a pH = 8,1.

6.4.2. Sedimentación forzada

Las ARA tratadas por oxidación utilizando el sistema foto-Fenton suelen tener principalmente materia orgánica residual y el catalizador ya que la reacción es homogénea. La mayoría de la materia orgánica se representa por materia coloidal formada por partículas con estructuras de bajo peso y cargadas. Esta carga lleva a la repulsión de las partículas. Además, las moléculas de agua circundantes, neutralizan los coloides cargados y contribuyen al aumento del volumen de las mismas reduciendo su densidad.

Con el fin de cumplir con la máxima calidad posible del agua tratada a la salida del proceso de tratamiento, es necesario eliminar la materia orgánica residual presente. Esta eliminación debe ser eficaz y de bajo coste ya que se trata de aguas residuales sin valor económico añadido. La sedimentación natural puede ser una buena vía, pero es lenta y necesita el uso de decantadores con grandes superficies para conseguir los parámetros de calidad exigidos por la legislación vigente. Por lo que es inevitable la utilización de la sedimentación forzada por coagulación o floculación.

El uso de la coagulación por compuestos inorgánicos permite la reducción electrostática (neutralización de partículas) de las cargas superficiales de las partículas del ARA evitando así su repulsión y permitiendo su sedimentación de forma más rápida. Por otra parte, el empleo de floculantes orgánicos permite la desestabilización de las partículas coloidales mediante la unión de dichas partículas con el floculante en conglomerados o flóculos estables por medio de enlaces químicos que finalmente se sedimentan generando una fase clarificada y otra sólida concentrada (Hodaifa et al. 2015; Lee et al. 2014; Martínez Nieto et al., 2011).

El empleo de la coagulación y floculación es de uso obligado, ya que se ha podido ver que el uso de una sedimentación natural sería poco operativo (decantadores de grandes superficies). Para la correcta determinación de la operación de sedimentación, se ha procedido al estudio de diferentes coagulantes como floculantes. En la Figura 6.63 muestra una fotografía del uso de bentonita como coagulante en la separación de las fases sólida y líquida tras una operación de neutralización a pH = 6.

En todos los experimentos de coagulación y floculación, la etapa de neutralización se ha realizado a pH = 6 por ser el pH más bajo (mínima cantidad de ácido para el ajuste del pH). Es importante recordar, que tras el ajuste a pH = 6 y la sedimentación natural, los principales parámetros de calidad de las aguas se reducen en un 99,3%; 94,7%; 65,8%; 58,7%; 40,8% y 97% para la Turbidez, DQO, TOC, TC, TN y CFTs, respectivamente. Determinando unos valores finales de turbidez, DQO, TOC y CFTs iguales a 1,21, 131 mg O₂/L, 18,9 mg/L y 0,11, respectivamente.

La selección del coagulante/floculante dependerá de las características de las ARA a tratar, del diseño del proceso y de su presupuesto. No sólo es necesaria la selección del tipo de coagulante/floculante sino de la dosis a utilizar. De hecho, se han probado diferentes concentraciones de coagulantes como floculantes (aniónicos y catiónicos) con el objetivo de evaluar la calidad del agua final obtenida y la velocidad de sedimentación.

En las Figuras 6.64 y 6.65 se muestran las curvas de sedimentación correspondientes a los coagulantes y floculantes para distintas concentraciones estudiadas. En general, no se aprecia una zona bien definida

correspondiente a la formación de flóculos (AB). Simplemente, las curvas de sedimentación empiezan directamente con la zona de decantación frenada. En este trabajo, esta zona es de gran interés ya que se pretende conseguir la máxima velocidad de sedimentación lo que permite, en definitiva, una máxima separación del clarificado del sedimentable en un tiempo corto. El incremento en la duración de esta fase implica un aumento en el volumen y la superficie del decantador a instalar, en el caso de ejecutar los resultados a nivel de planta piloto o planta industrial.



Figura 6.63. Fotografía del experimento de sedimentación forzada utilizando como coagulante la Bentonita. Condiciones de operación: pH = 6 y [Bentonita] = 100 mg/L.

En el caso de la Esmectita en la Figura 6.64, se puede ver claramente que una bajada de 10 cm (altura del sedimentado final a tiempo de 130 min superior a 25 cm) en el embudo de Imhoff para todas las concentraciones estudiadas son necesario unos 33 min a 130 min, determinando la mejor concentración de la Esmectita a 6 mg/L. La Bentonita ha determinado mejores resultados que la Esmectita con un tiempo de sedimentación para la misma bajada en el Cono de Imhoff de 21 min y una altura del sedimentado a 120 min próxima a 21 cm inferior a la determinada para la Esmectita de 25 cm.

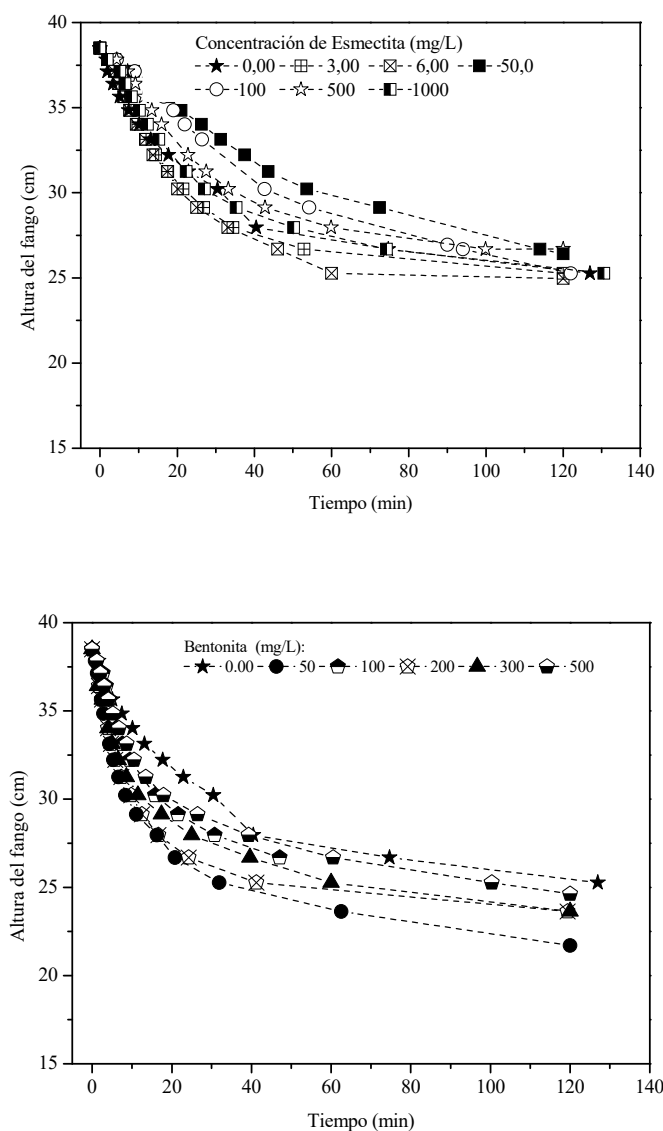


Figura 6.64. Curvas de sedimentación obtenidas a diferentes concentraciones de los coagulantes Esmectita y Bentonita. Condiciones comunes de operación: pH = 6, t = 130 min.

Los floculantes estudiados han registrado mejores resultados que los obtenidos con los coagulantes, sea a nivel de la altura del sedimentado final obtenido o a nivel del tiempo necesario para realizar la sedimentación (Figura 6.65). Todos los floculantes utilizados (Naclo 9913 y Gr-204 y Floccudex Cs50) han podido conseguir una altura final del sedimentado de aproximadamente 20 cm (Figura 6.65). En el caso de Floccudex Cs50, han sido necesarios unos 30 min para la obtención de un sedimentado con una altura por debajo de 25 cm. Sin embargo, en el caso de los otros dos floculantes tipo Nalco ambos han registrado una sedimentación instantánea. Para el Naclo 9913 se ha logrado un sedimentado con una altura de 23 cm en 1 min y para el Nalco GR-204 se ha alcanzado una altura de sedimentado de 25 cm en unos 5 min.

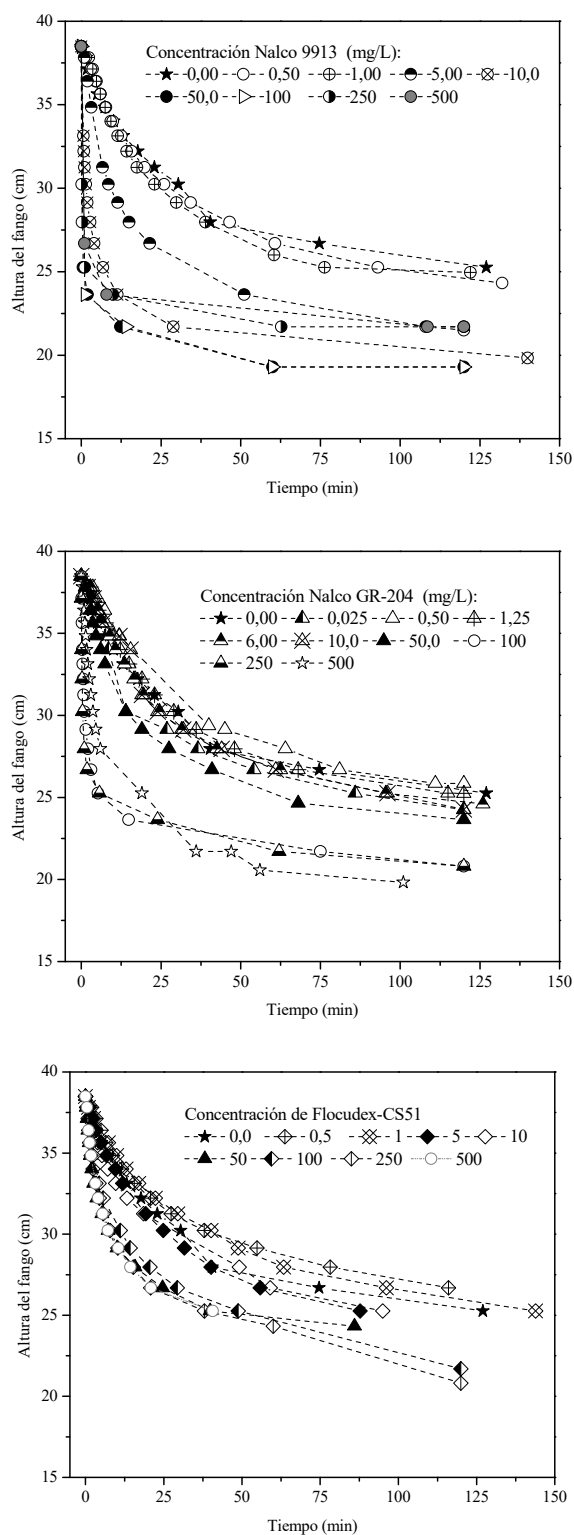


Figura 6.65. Curvas de floculación-sedimentación obtenidas a diferentes concentraciones y tipo de floculantes: Nalco 9913, Nalco GR-204 y Floccudex Cs5. Condiciones comunes de operación: pH = 6, t = 120 min.

En todos los experimentos de floculación-sedimentación realizados con diferentes floculantes y distintas concentraciones, se ha detectado que la zona de decantación frenada (Zona BC) de la curva de sedimentación tiene un comportamiento lineal (Fig. 6.64 y 6.65). En todos los casos los datos experimentales de la zona BC se han ajustado a la ecuación (6.14):

$$h = v t + a \quad (6.14)$$

donde 'h (cm)' representa la altura del sedimentado, 'v' velocidad de sedimentación en la zona de decantación frenada, 't (min)' el tiempo de sedimentación y 'a' la ordenada en el origen. Esta linealidad se ha confirmado por ajuste de mínimos cuadrados determinado así la velocidad de sedimentación en dicha zona (Tabla 6.32).

Tabla 6.32. Parámetros calculados a partir de las ecuaciones lineales determinadas en la zona de decantación frenada para cada concentración y floculante. Condiciones comunes de operación: pH = 6.

Floculante		Parámetros de la ecuación lineal en la zona de sedimentación frenada			
Tipo	Concentración (mg/L)	v (cm/min)	a	R ²	SSR
Sedimentación natural	0	-0,330	37,4	0,993	$3,70 \times 10^{-2}$
Esmectita	3,00	-0,441	38,4	0,993	$3,60 \times 10^{-2}$
	6,00	-0,461	38,5	0,995	$5,27 \times 10^{-2}$
	50,0	-0,187	38,9	0,993	$6,83 \times 10^{-2}$
	100	-0,259	39,8	0,989	$5,43 \times 10^{-2}$
	500	-0,358	39,7	0,999	$3,13 \times 10^{-3}$
	1000	-0,374	38,7	0,993	$3,60 \times 10^{-2}$
Bentonita	50	-1,48	39,0	0,998	$2,64 \times 10^{-3}$
	100	-0,912	39,6	0,999	$1,32 \times 10^{-3}$
	200	-1,05	38,2	0,995	$4,09 \times 10^{-2}$
	300	-0,919	37,8	0,982	$7,88 \times 10^{-2}$
	500	-0,713	38,6	0,994	$2,46 \times 10^{-2}$
Flocudex Cs-51	0,5	-0,435	38,6	0,995	$3,66 \times 10^{-2}$
	1	-0,315	38,0	0,996	$2,67 \times 10^{-2}$
	5	-0,554	38,4	0,994	$4,58 \times 10^{-2}$
	10	-0,724	38,6	0,991	$6,98 \times 10^{-2}$
	50	-2,24	38,4	0,995	$6,92 \times 10^{-2}$
	100	-1,47	38,3	0,987	$8,97 \times 10^{-2}$
	250	-1,72	38,0	0,973	$5,67 \times 10^{-2}$
	500	-1,25	37,1	0,991	$4,51 \times 10^{-2}$
Nalco 9913	0,50	-0,835	36,5	0,999	$1,52 \times 10^{-3}$
	1,00	-0,534	38,9	0,995	$1,13 \times 10^{-2}$
	5,00	-1,37	39,1	0,999	$1,51 \times 10^{-3}$
Nalco GR-204	0,50	-0,357	39,0	0,997	$9,73 \times 10^{-2}$
	1,25	-0,343	38,3	0,997	$1,51 \times 10^{-2}$
	6,00	-0,380	38,2	0,994	$3,14 \times 10^{-2}$
	10,0	-0,442	38,7	0,972	$1,41 \times 10^{-2}$

Como puede verse en la Tabla 6.32 sólo a concentraciones de 3 y 6 mg/L de Esmectita se aprecia un incremento importante en la velocidad de sedimentación en comparación con la sedimentación natural. A concentraciones de Esmectita de 3 a 6 mg/L, el volumen del sedimentado es de 150 mL y a concentraciones

de 50 a 100 mg/L el volumen de sedimentado ha sido alrededor de 155 mL y alcanzó los 160 mL cuando se han empleado concentraciones de Esmectita de 500 mg/L. Además, se ha registrado un ligero incremento en los valores de turbidez y TOC cuando se ha operado con concentraciones de Esmectita de 3 y 6 mg/L, indicando que el tamaño de los flóculos formados a estas concentraciones es más pequeño en comparación que los obtenidos en los otros casos, por lo que se obtiene un fango más compacto y se recuperan 10 ml más en la fracción de clarificado. La máxima velocidad alcanzada (0,461 cm/min) con el uso de este floculante fue a la concentración de 6 mg/L de Esmectita. Para estas concentraciones los valores finales de los parámetros de calidad del agua tratada fueron: Turbidez = 139 FTU, DQO = 851 mg O₂/L, TPCs = 1,22 mg/L y TOC = 293 mg/L.

En los experimentos con Bentonita, para todas las concentraciones estudiadas se han registrado velocidades de sedimentación superiores a la registrada durante la sedimentación natural y a las obtenidas al emplear Esmectita (Tabla 6.32). Se alcanzó la máxima velocidad cuando se ha empleado una concentración de bentonita de 50 mg/L (1,48 cm/min). A la máxima velocidad de sedimentación el volumen del clarificado ha sido igual a 845 mL. Para esta concentración los valores finales de los parámetros de calidad del agua tratada fueron Turbidez = 5,5 FTU, DQO = 63,5 mg O₂/L, TPCs = 0,49 mg/L y TOC = 15,4 mg/L (agua tratada final con mejor calidad de la obtenida con la sedimentación natural y con Esmectita).

En el caso de los floculantes tipo Nalco, en todos los casos la velocidad de sedimentación fue superior a la alcanzada por sedimentación natural (Tabla 6.32). La concentración máxima alcanzada por Nalco 9913 fue a una concentración de 5 mg/L con una velocidad de 1,37 (cm/min). Para el floculante Nalco GR-204 la máxima velocidad de sedimentación (0,442 cm/min) se ha registrado al utilizar una concentración de 10 mg/L. El agua tratada final ha determinado los siguientes valores para los principales parámetros de calidad del agua, turbidez = 1,21 FTU; DQO = 131 mg O₂/L, CFTs = 0,11 mg/L y TOC = 18,9.

En el resto de los experimentos de floculación con los floculantes tipo Nalco, el período de decantación frenada terminó antes del primer minuto (Figura 6.65) para concentraciones > 5 mg/L y > 10 mg/L para los Nalco 9913 y Nalco GR-204, respectivamente. En este contexto, se puede concluir que si el tiempo de residencia en el Decantador fuera de 1 min con el Nalco 9913 se podría recuperar más del 65% v/v del clarificado al utilizar concentraciones de floculantes iguales a 50, 100, 250 y 500 mg/L. Para el floculante Nalco GR-204 con concentraciones de 50, 100, 250 y 500 mg/L habría una recuperación del clarificado del 50%, 50%, 62% y 17,5% v/v, respectivamente.

Por otra parte, cabría destacar que en el caso del floculante Nalco 9913, el tiempo para alcanzar el punto crítico (el principio de la zona de compresión) aumentó a medida que se disminuía la concentración del floculante registrando lo siguiente a 500 mg/L (12,2min) < 250 mg/L (14min) < 50 y 100 mg/L (70min) < 10 mg/L (80 min). Sin embargo, en el caso del Nalco GR-204, concentraciones superiores requerían mayor tiempo para alcanzar la zona de compresión: 500 mg/L (100 min) > 250 mg/L (60 min) > 100 mg/L (30 min) > 50 mg/L (1,4min).

En el caso de emplear el floculante Floccudex Cs-51, la velocidad de sedimentación aumenta conforme se incrementa la concentración del floculante en el rango 1-50 mg/L. A una concentración de 50 mg/L se ha registrado la velocidad máxima de sedimentación de 2,2 cm/min. Determinados unos valores para los principales parámetros de calidad del agua tratada igual a turbidez = 5,5 FTU, DQO = 63,5 mg O₂/L, CFTs = 0,49 y TOC = 15,4 mg/L.

En la Tabla 6.33 se recoge la distribución del tiempo de sedimentación por cada zona según la teoría de Kynch (1952). También se indica el volumen de la fracción del clarificado obtenida en las concentraciones óptimas de los floculantes utilizados.

Tabla 6.33. Velocidades de sedimentación máximas determinadas en las concentraciones óptimas de cada floculante e identificaciones de las diferentes zonas (tiempo de inicio de cada zona) en la curva de sedimentación según Kynch (1952). Condiciones comunes de operación: pH = 6.

Coagulante/Floculante	Concentración (mg/L)	V (cm/min)	t _{zona de frenada} (min)	t _{zona de transición} (min)	t _{zona de compresión} (min)	Volumen del clarificado
Esmectita	6	0,461	4,7	13,7	60	850
Bentonita	50	1,48	1,28	2,83	30	845
Nalco 9913	5	1,37	0,95	3,12	70	850
Nalco GR-204	10	0,442	0,0	2,05	70	820
Flocudex CS-51	50	2,24	0,0	2,00	40	800

La variación de los porcentajes de eliminación del TOC en el agua tratada se muestra en la Figura 6.66. En la Figura se puede apreciar que los mayores porcentajes de eliminación de TOC han superado el 95% cuando se han utilizado la Bentonita y el Flocudex Cs-51, determinando valores finales de TOC de ≈ 20 mg/L. La máxima eliminación alcanzada con el Nalco 9913 es del 61% con una dosis del orden de 10 mg/L ($\text{TOC}_{\text{final}} = 169$ mg/L). A concentraciones superiores, el porcentaje del TOC eliminado se disminuye. En el caso de Esmectita los porcentajes de eliminación del TOC alcanzan valores del orden de 52% con dosis inicial superior al 50 mg/L ($\text{TOC}_{\text{final}} = 205$ mg/L). El empleo del Nalco GR-204 sólo permite alcanzar valores de eliminación del TOC del orden de 44% a la más baja dosis inicial de 0,025 mg/L ($\text{TOC}_{\text{final}} = 241$ mg/L).

La Figura 6.67 muestra los porcentajes de eliminación de los CFTs en función de la dosis de coagulante/floculante utilizada. Todos los coagulantes y floculantes empleados obtienen un mejor porcentaje de eliminación a concentraciones bajas. El uso de Esmectita consigue porcentajes de eliminación de los CFTs mayor que 96% y estos porcentajes se incrementan por encima del 99% cuando se utilizan Bentonita y Flocudex Cs51. El contenido en CFTs en el agua final obtenida para estos dos coagulantes y floculante se sitúa por debajo de 2 mg/L en el caso de Esmectita y por debajo de 0,5 mg/L al usar Bentonita y Flocudex Cs51. Sin embargo, el empleo de los floculantes tipo Nalco 9913 y Nalco GR-204 a medida que aumenta la concentración del floculante disminuye el porcentaje de eliminación de los CFTs hasta niveles de 70% y 90%, respectivamente. Así alcanzando valores mínimos de CFTs en el agua final obtenida por debajo de 1 mg/L en el rango 0,5-1,0 mg/L de Nalco 9913 y por debajo de 2 mg/L para el rango de 0,5-6 mg/L de Nalco GR-204.

La eliminación de la DQO es máxima para dosis iniciales de 100 mg/L tanto para Bentonita como para Flocudex-Cs51, eliminando un 95,3% y un 68,4%, respectivamente. En el caso de Esmectita, la eliminación de la DQO máxima (24,5-23,6%) se dio a concentraciones de 6-50 mg/L, respectivamente. Para el Nalco9913 con dosis iniciales de 5-100 mg/L se han registrado valores de eliminación en términos de DQO iguales a 32,1-28,4%. Para Nalco Gr-204 con dosis iniciales de 1,25-10 mg/L la DQO eliminada fue de 47,1-50,0%.

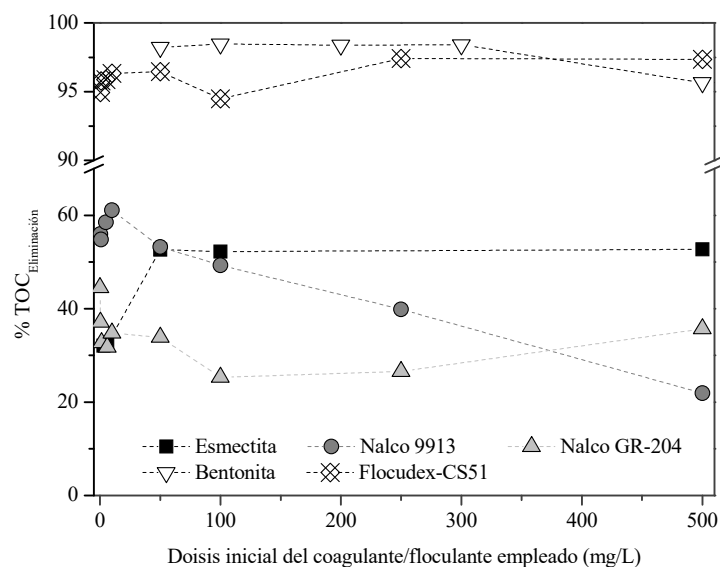


Figura 6.66. Variación de los porcentajes de eliminación del TOC del agua al variar la dosis inicial de los coagulantes/floculantes. Condiciones de operación: pH = 6 y 130 min.

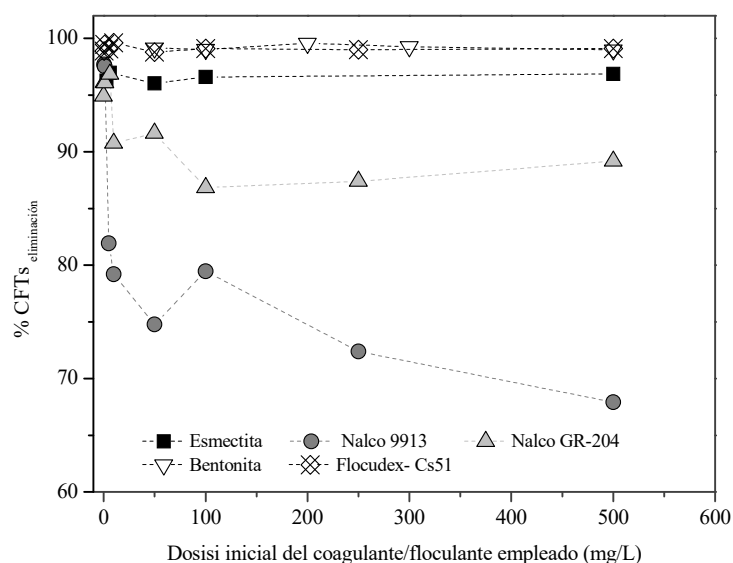


Figura 6.67. Variación de los porcentajes de eliminación de los CFTs del agua al variar la dosis inicial de los coagulantes/floculantes. Condiciones de operación: pH = 6 y 130 min.

Al comparar entre los porcentajes de eliminación en términos de TOC y DQO, se observa que los porcentajes de TOC son superiores a los porcentajes de DQO y eso se debe a que el análisis de la DQO no permite la cuantificación de todos los compuestos presentes en el agua, y que pueden ser resistentes a la oxidación por dicromato de potasio tales como ciertos hidrocarburos aromáticos y algunos alquenos como

las piridinas (compuestos aromáticos heterocíclicos) que son normalmente usados en algunos herbicidas e insecticidas en el cultivo del olivo (Hermosin et al., 2013). Por esta razón, la eliminación del TOC es normalmente superior a la eliminación de la DQO. Además, la medida del TOC tiene lugar en un horno a 850 °C donde la combustión catalítica tiene lugar, evitando las interferencias relacionadas con la presencia de ciertos iones inorgánicos que suelen interferir en la medida de la absorbancia en el caso de la DQO.

Los porcentajes de eliminación de turbidez se encuentran entre 64-68%, 47-71% y 66,7-75,4% para dosis iniciales de 50-1000 mg/L de Esmectita, de 10-50 mg/L de Nalco 9913 y de 1,25-6,0 mg/L de Nalco GR-204, respectivamente. En cuanto a la Bentonita y Floccudex-Cs51 la reducción de la turbidez es superior al 98% para todas las concentraciones ensayadas de ambos floculantes.

Finalmente, indicar que el objetivo de la coagulación y floculación no radica sólo en la reducción del contenido de la materia orgánica en las aguas sino también en la eliminación del catalizador que provoca la toxicidad del agua. En este sentido, cabe indicar que en todos los casos, se han alcanzado porcentajes de eliminación de hierro superiores al 90%, pero a diferentes dosis iniciales en función del coagulante/floculante utilizado: 50-100 mg/L para Esmectita, 0,5-1,0 mg/L para Nalco 9913 y 1,25-6,0 mg/L para Nalco GR-204. En el caso del uso de Bentonita y Floccudex CS-51 cualquiera de las concentraciones ensayadas fue suficiente para eliminar más del 99% del hierro.

En resumen, el agua residual tratada final tanto la obtenida después de la neutralización como tras las coagulaciones y floculaciones a concentraciones óptimas, mostró una calidad adecuada para ser reutilizada en riego o como vertido a cauce público no solo en España sino también en otros países. A título de ejemplo, en Turquía para el riego es necesario que las aguas tratadas tengan una calidad tipo II Moderada, es decir: DQO = 50 mg O₂/L, CFTs = 0,01 mg/L, Hierro = 1 mg/L, Sulfato = 200 mg/L, TOC = 8 mg/L, Cloruros = 200 mg/L entre otros parámetros (Cakmak y Apaydin, 2010).

Por otra parte, considerando la alta calidad del agua obtenida, la aplicación de una nueva operación de bajo coste como es la filtración podría mejorar la calidad del agua final posibilitando su reutilización. En este sentido, según la Legislación Italiana es posible la reutilización de las aguas regeneradas para alguno de estos fines: riego de zonas verdes o alimentación animal, lavado de calles en los centros urbanos, suministro en sistemas de calefacción/refrigeración y otros objetivos de mantenimiento de las ciudades o bien en la industria para la extinción de incendios y ciclos térmicos y de lavado de los procesos industriales (exceptuando los que implican el contacto entre las aguas residuales y alimentos recuperados o productos farmacéuticos y cosméticos) siempre y cuando se cumplan los siguientes parámetros DQO = 100 mg O₂/L, CFTs = 0,1 mg/L, TN = 15 mg/L, Hierro = 2 mg/L, Sulfato = 500 mg/L, Cloruros = 250 mg/L entre otros parámetros (Decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152).

En base a lo anterior, se optó por añadir una nueva operación al proceso basada en una filtración en lecho, con el fin de refinar la calidad del agua tratada final para lograr un agua, a la salida del proceso, con calidades próximas o mejor que las del agua potable.

6.4.3. Filtración

En esta Tesis Doctoral y considerando la calidad del agua obtenida en las operaciones anteriores, se ha optado por el uso de columna de relleno (arena de piscina comercial, hueso de aceitunas y carbón activo) como una operación de filtración. Hecho que permitiría obtener agua de alta calidad sin tener que aplicar tecnologías de membranas que pueden generar problemas tales como el fouling (Stoller, 2009). Se ha optado por el uso de huesos de aceitunas por ser un subproducto de la industria del aceite, económico y disponible. Además, de su capacidad demostrada en la eliminaciones de metales (hierro entre otros) como compuestos fenólicos (Martínez Nieto et al., 2010; Stasinakis et al., 2008).

La Figura 6.68 muestra un dibujo representativo del proceso completo de tratamiento de las ARA. El proceso se ha llevado a cabo en discontinuo por operación.

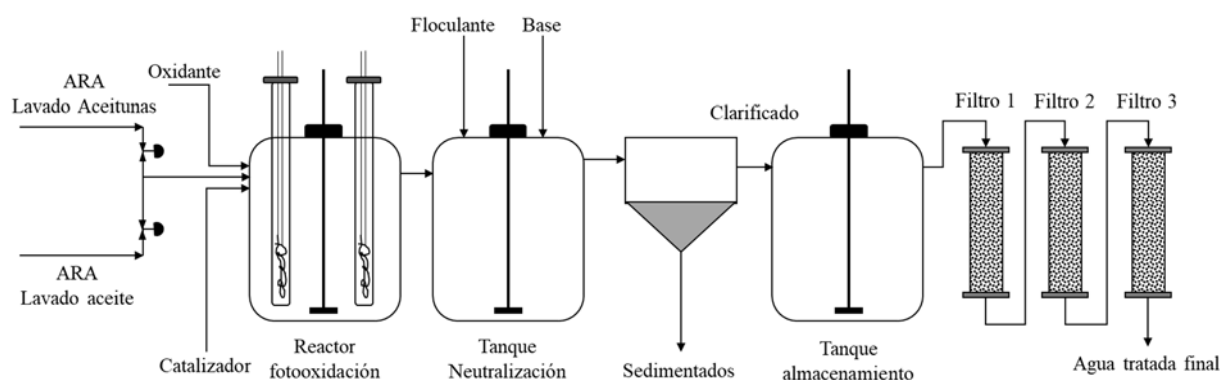


Figura 6.68. Dibujo esquemático del proceso de tratamiento de las ARA.

La operación de filtración se ha llevado a cabo de forma independiente con el objetivo de estudiar la influencia y eficacia del relleno. De hecho, se han llevado a cabo cuatro procesos de tratamientos con filtraciones diferentes (Tabla 6.34).

Tabla 6.34. Proceso de tratamiento de ARA con las condiciones de operación y filtraciones aplicadas. Relleno de las columnas: Arena (A), hueso de aceitunas (HA) y carbón activo (CA). Concentraciones de bentonita y Flocudex Cs51 = 100 mg/L.

Nº. Exp.	Vol. Reactor (L)	Nº. Lámparas UV	Ajuste pH	Coagulantes/ Floculantes usados	Relleno columna de filtración		
					1	2	3
1	1	1	6	Varios	A	A	A+2% CA
2	1	1	6	Bentonita	A	HA	A+2% CA
3	10	1	7	FCs-51	A+2% CA	-	-
4	10	2	7	FCs-51	A+2% CA	-	-

A partir de los experimentos de oxidación, se aprovechó el volumen de agua obtenido tras las diferentes floculaciones. Dichas aguas fueron mezclas y filtradas siguiendo una secuencia de tres filtraciones en serie. Las filtraciones se han llevado a cabo en una columna de filtración que ha sido preparada con diferentes cuerpos filtrantes:

- 1- Arena.
- 2- Arena.
- 3- Arena + carbono activo.

La Tabla 6.35 muestra como varía la calidad del agua, desde ARA cruda hasta agua final trata a la salida de la unidad de floculación.

Tabla 6.35. Variación en las calidades y porcentajes de eliminación del ARA desde cruda hasta la salida del proceso de tratamiento propuesto. Condiciones de operación: ARA: M10, $\%H_2O_2 = 7,5\%$, $[H_2O_2] = 24,0 \text{ g/L}$, $[FeCl_3] = 2,57 \text{ g/L}$, $[Fe] = 0,855 \text{ g/L}$, $pH = 3,1$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 1000 rpm, $V_{\text{útil reactor}} = 1500 \text{ ml}$, Estequiometría de la reacción = 100% y la relación $[FeCl_3]/[H_2O_2] = 0,125$.

Parámetro	Valores de los parámetros			%Reducción		
	ARA bruta	Agua oxidada	Floculadas y mezcladas	Oxidación	Floculación y mezcla	Total
pH	5,27± 0,09	2,65±0,45	5,24	-	-	-
EC (mS/cm)	3,15±0,2	2,58±0,09	2,53	18,3	1,7	19,7
Turbidez (FTU)	1689,5±2,2	343±29	694	79,7	-102	58,9
DQO (mg O ₂ /L)	7302±367	1252±124	794	82,8	36,6	89,1
TOC (mg/L)	1581±308	467±33	274	70,4	41,5	82,7
TC (mg/L)	1601±152	481±37	279	69,9	42,1	82,6
IC (mg/L)	156±20	14,0±2,4	5,63	91,0	59,8	96,4
NT (mg/L)	51,8±12,1	40,8±8,6	16,5	21,3	59,5	68,2
CFTs (mg/L)	107±12,0	38,4±1,9	7,27	64,3	81,0	93,2
Cloruros (mg/L)	353±150	1817±32,5	1827	-414,9	-0,5	-417
Hierro (mg /L)	23,8±6,0	792±71	143	-3227	81,9	-500
Sulfato (mg/L)	292±263,5	-	67,5	-	-	-

Todos los parámetros representativos de la carga orgánica (DQO, TOC y CFTs) se han reducido en 89,1%, 82,2% y 93,2%, respectivamente. La reducción de la turbidez y TN es de un 60% y 68%, respectivamente. Sin embargo, el hierro a pesar de haberse eliminado un 81,9% tras la etapa de floculación, en cómputo global, la concentración del hierro aumenta 5 veces con respecto al hierro inicial de las aguas brutas. Algo, similar ocurre con el cloro que se ha incrementado debido a la adición del catalizador.

Experimento N°. 1. Primera filtración

La Figura 6.69 muestra los resultados obtenidos tras la primera filtración realizada con un lecho de arena. En dicha Figura se muestra el comportamiento de los diferentes parámetros de calidad del agua (pH, CFTs, EC, TN, IC, turbidez, TOC, TC, Cloruros, Hierro y DQO) en función del tiempo a lo largo de la filtración.

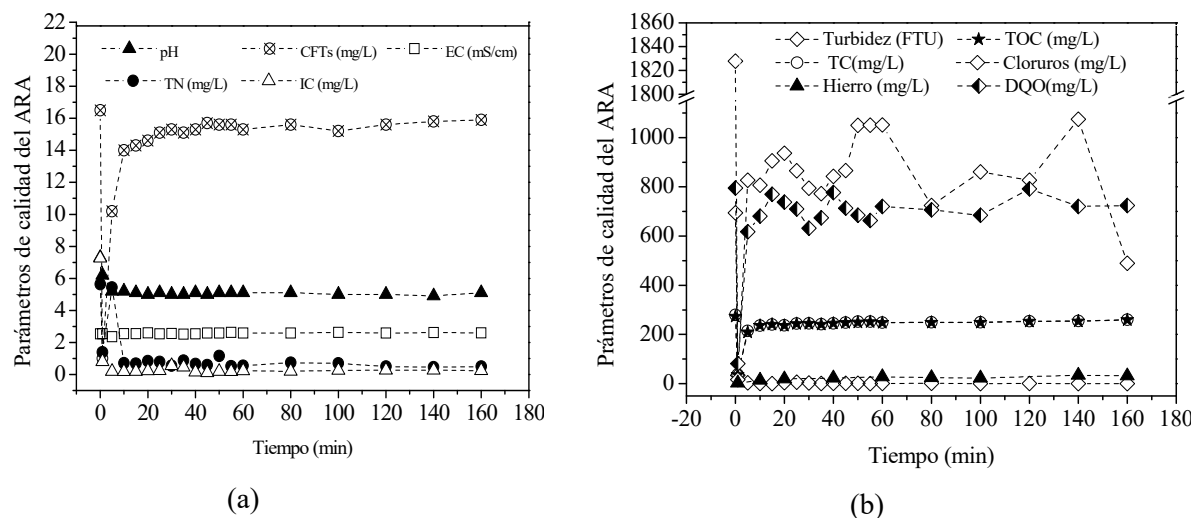


Figura 6.69. Variación de los parámetros de calidad de las ARA en función al tiempo durante la primera filtración (lecho de arena). Condiciones de operación: DQO inicial = 795 mg O₂/L, lecho: arena, volumen de filtrado = 12 L.

Como puede verse en la Figura 6.69(a), el valor del pH se mantiene prácticamente constante e igual a $5,2 \pm 0,566$ y la EC igual a $2,44 \pm 0,532$ (mS/cm). El resto de los parámetros muestran durante el primer minuto una caída repentina debido a que la primera fracción de efluente tomado se corresponde con agua que contenía la columna tras haber sido lavada previamente a la experimentación. Después de 5 minutos de filtración empieza a salir la fracción del ARA filtrada. Se aprecia un descenso de los CFTs de alrededor de $9,63 \pm 1,4\%$, de los valores del IC $88,1 \pm 3,11\%$ y TN $9,5 \pm 3,11\%$.

El comportamiento de los parámetros TC, TOC y turbidez de las ARA con el tiempo se registra en la Figura 6.69 (b). Todos estos parámetros descendieron de media con el tiempo un $11 \pm 2.2\%$, $10 \pm 2.2\%$ y un $81,3\%$, respectivamente. En vista de estos resultados, la mayoría de los compuestos eliminados fueron iones y otros compuestos inorgánicos. Hecho que tiene sentido, ya que durante la fotooxidación se degrada la gran parte de la materia orgánica de forma eficaz a compuestos orgánicos oxidados más simples, CO₂, H₂O y compuestos inorgánicos que son retenidos en la columna de filtración. Esta operación de filtración se ha realizado con ARA's crudas 'M1' con una DQO = 6621 mg O₂/L y 'M2' = 7983 mg O₂/L y tras las operaciones de oxidación, neutralización, floculación y la mezcla de las aguas finales se obtiene ARA tratada con una DQO de 795 mg O₂/L y tras la primera filtración este valor baja hasta 713,1 mg O₂/L. Por tanto en cómputo general, la degradación total de DQO alcanzada fue en torno al 90,2%. Tras la filtración los valores de TOC registrados fueron 245 mg/L, por lo que la degradación global en base al TOC fue de alrededor de 84,5%.

En la Figura 6.70 se muestra la toxicidad de las aguas ARA cruda y tratadas (LC50) en cada etapa para *D. magna* referidas a los principales parámetros de calidad que podrían ser motivo de toxicidad (DQO, CFTs, hierro y cloruros). En general, se observa que la toxicidad aumenta después de la fotooxidación para luego reducirse conforme se llevan a cabo las operaciones de floculación y filtración.

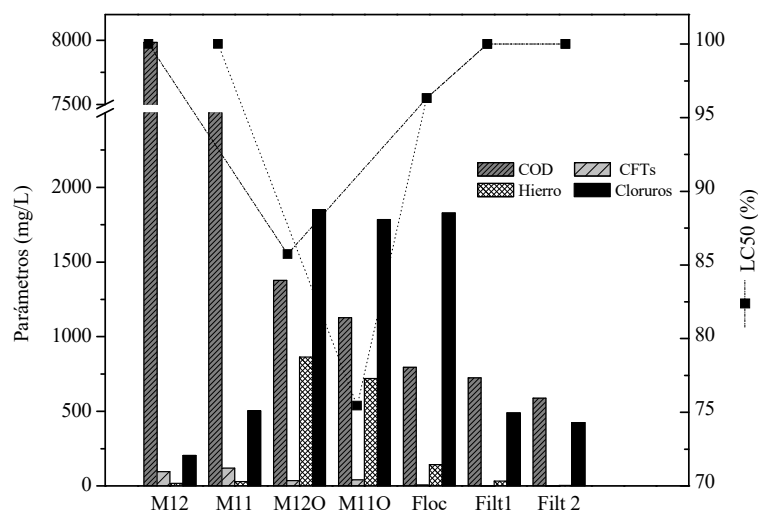


Figura 6.70. Seguimiento de la toxicidad en base a LC50 (%) y en función de los parámetros de calidad del ARA (DQO, CFTs, hierro y cloruros) cruda y durante su avance en el proceso de tratamiento propuesto. Condiciones de operación del sistema de foto-Fenton: pH = 3, T = 20 °C, Velocidad de agitación = 1000 rpm, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), [H₂O₂] = 24 g/L, Estequiometría de la reacción = 100%, la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125. Condiciones de operación de la floculación: pH = 6, floculantes: Esmectita, Nalco 9913 y Nalco GR-204. Filtración en columna utilizando arena como relleno.

La toxicidad de las aguas foto-oxidadas se ha incrementado a una concentración más baja del orden de un 71-85% para la letalidad del 50% de los individuos (LC50), mientras que en la ARA cruda se requería el 100% de concentración para que fuera tóxica para el 50% de los individuos. Este efecto puede ser atribuido a la generación de alguno o algunos compuestos tóxicos como resultado de la degradación de la materia orgánica presente en el ARA a compuestos más simples pero más tóxicos. Por otra parte, se sabe que las concentraciones de las especies de hierro y cloruro han aumentado debido a la adición del catalizador. Sin embargo, la floculación y la filtración contribuyen a la reducción de la toxicidad, no sólo por la reducción de la materia orgánica sino por la eliminación de las especies de hierro y cloro. Como se ha indicado anteriormente, el ion de hierro es el más importante desde el punto de vista de la toxicidad y su presencia en el agua es debida a su uso como catalizador en la fotooxidación. Durante la filtración, el contenido en hierro se redujo en casi un 91% (143 mg/L en las aguas floculadas hasta 26,5±4.85 mg/L en las aguas filtradas). Los cloruros, se han reducido desde 1828 mg/L a 891±107 mg/L registrando un porcentaje de eliminación del 51,3%. A pesar de esta reducción, el agua filtrada final contenía un contenido 22,5 a 44 veces superior a las aguas de los cauces no contaminadas (20-40 mg/L). Aunque, se conoce que hay algunos cauces que pueden llegar a tener hasta 2000 mg/L de cloruros debido a su proximidad al mar.

Según el Instituto Andaluz de Investigación y Formación Agraria y Pesquera, Alimentaria y de la producción ecológica (IFAPA), la presencia del hierro en el agua de riego con niveles superiores a 5 mg/L puede producir síntomas de toxicidad. Aguas con un nivel de hierro de 20 mg/L y pH 6,0-8,5 sólo podrían ser usados en suelos de textura fina durante 20 años. Además, el IFAPA ha establecido en su recopilación

de aspectos teóricos y prácticos que el agua destinada a riego del olivar debería tener unos valores de cloruros no superiores a 1063 mg/L (García-Zamorano et al., 2004).

Por otro lado, además de los parámetros mencionados anteriormente, los compuesto fenólicos pueden producir toxicidad. En este sentido, las aguas ARAs brutas (B1, C1 y B3) no tenían una elevada concentración de hierro ni cloruros, éstos junto con la elevada carga orgánica podrían ser la causa de la toxicidad de las aguas brutas. Tras su mezcla, se obtuvieron las ARAs M11 (CFTs = 118,7 mg/L) y M12 (CFTs = 95,9 mg/L) con una LC50 = 100%, por lo que se puede concluir que estas concentraciones de CFTs no producen toxicidad aguda en *D. magna*.

Finalmente, indicar que el sodio se ha reducido en un 96,3% alcanzando valores a la salida del proceso de tratamiento propuesto de 1,3 mg/L. Pero no se ha registrado una reducción para todos los parámetros de calidad del agua tratada. A título de ejemplo, en esta primera filtración en arena, no se reduce el contenido de sulfatos totales, de hecho dicho contenido se mantiene constante e igual a 69,1 mg/L durante la filtración, pero esa concentración de sulfatos tampoco registra un efecto tóxico en *D. magna*.

Experimento N.º 1. Segunda y tercera filtración

Tras la primera filtración, el clarificado obtenido ha sido mezclado por error con 3 L de agua floculada. Hecho que ha elevado los parámetros del agua a los siguientes: pH = 5,1, EC = 2,54 mS/cm, Turbidez = 81,3 FTU, DQO = 713 mg O₂/L, TOC = 205 mg/L, TC = 207 mg/L, IC = 2,11 mg/L, TN = 14,2 mg/L, CFTs = 1,98 mg/L, Cloruros = 2508 mg/L, hierro total = 45,8 mg/L, sulfatos = 69,1 mg/L y sodio = 1,29 mg/L.

A partir de esta agua, se ha procedido a una segunda filtración utilizando arena como relleno de la columna de filtración. En este caso, no se lava el relleno de la columna de filtración tras la primera filtración y se procede con la segunda filtración directamente con el objetivo de reducir la fracción inorgánica principalmente y estudiar la capacidad del lecho filtrante. El agua resultante a la salida de la segunda filtración he tenido las siguientes características: pH= 5,18, EC = 6,05 mS/cm, turbidez = 0,31 FTU, DQO = 588 mg O₂/L, TOC = 206 mg/L, TC = 207 mg/L, IC = 0,9 mg/L, TN = 13,8 mg/L, CFTs = 0,21 mg/L, cloruros = 423 mg/L, hierro total = 3,13 mg/L, sulfatos = 34,8 y sodio 1,7 mg/L.

Al comparar la primera y segunda filtración, se observa que los valores del pH, TOC, TC y TN se mantienen prácticamente constante. Sin embargo, se registra una reducción en los valores de la turbidez, DQO, IC, CFTs, cloruros y hierro total. La reducción de la DQO (17,5%) y la no reducción del TOC indican que dicha reducción corresponde principalmente a los CFTs (89,5%). La turbidez se reduce en un 99,6%, los cloruros en un 83,1%, el hierro total en un 93,2% y sulfatos en un 49,6%. El sodio se mantienen prácticamente constante (la pequeña variación puede ser debida a un posible error experimental). Se puede concluir entonces, que la arena tiene una alta capacidad de adsorción de diferentes iones como el sodio, cloruros y hierro.

Los valores del agua resultante de la segunda filtración permiten su uso en riego ya que la DQO es inferior al valor establecido para riego (1000 mg/L normativa española). Esta agua no alcanza la calidad suficiente en términos de DQO para ser vertida a cauce público (200 mg/L) según la modificación plasmada en el RD

606/2003 del RDDPH. Sin embargo, cabe mencionar que los valores de hierro total sí cumplirían con los estándares de calidad indicados por el IFAPA para el riego del olivar.

Una vez finalizada la segunda filtración, se ha procedido a la tercera filtración. En esta filtración se ha preparado un lecho a base de arena con el 2% de carbón activo. La Figura 6.71 muestra la variación de los diferentes parámetros a lo largo del experimento de filtración, donde en el primer minuto se observa una subida en el carbono inorgánico y una bajada en el TOC, TC, DQO y TN lo que se refleja ligeramente en la conductividad eléctrica. Hecho que puede ser justificado mediante un intercambio iónico instantáneo entre los iones inorgánicos que se encuentran en la superficie de la arena comercial y los diferentes iones que contiene el ARA tratada (orgánico e inorgánicos). Ya que al principio la arena dispone de muchos sitios activos donde intercambiar iones para luego ir saturándose poco a poco.

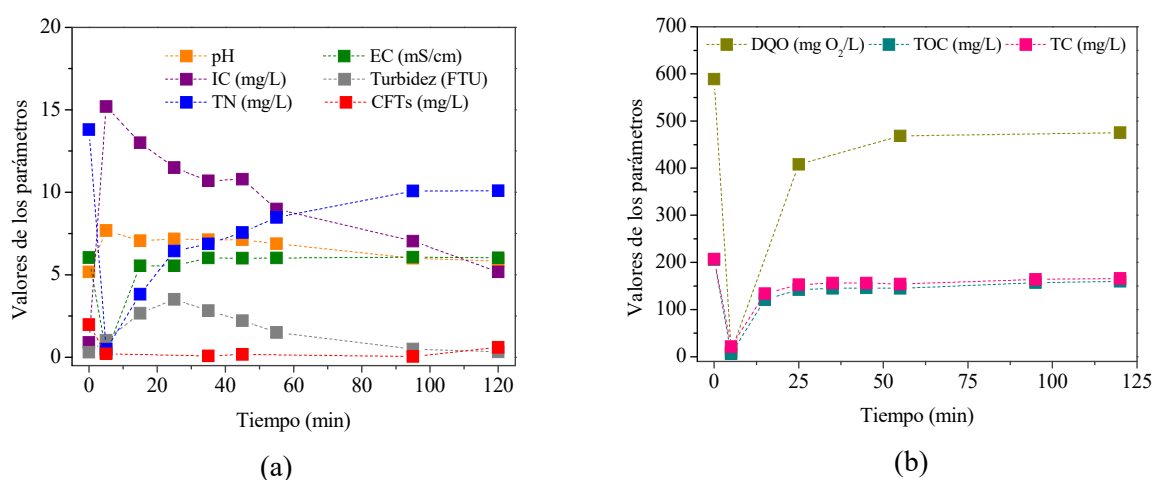


Figura 6.71. Variación de los parámetros de calidad de las ARA en función al tiempo durante la tercera filtración (lecho de arena). Condiciones de operación: DQO inicial = 588 mg O₂/L, lecho: arena, volumen de filtrado = 12 L.

Al pasar unos 5 min, el IC comienza descenderse pero no llega a su nivel inicial, la EC sí alcanza los mismos niveles que antes de filtrar. Los otros parámetros después de la primera bajada vuelve a subir alcanzando reducciones en el cómputo global. En la Figura 6.71a los valores de los parámetros TN, CFTs y los cloruros han descendido en un 43,1%, 37,7% y 47,8%, respectivamente. En la Figura 6.71b, la eliminación registrada en los parámetros DQO, TC y TOC ha sido de 23,3%, 31,0% y 27,5%, respectivamente.

Los máximos porcentajes de reducción registrados han sido para el hierro (92,1%) y los sulfatos (86,6%). Los valores finales obtenidos han sido 0,247 mg/L, 4,67 mg/L y 1,50 mg/L para el hierro total, sulfatos totales y el sodio, respectivamente (Tabla 5.142). La cantidad de materia total adsorbida ha sido 5,76 mg de NT, 0,08 mg de CFTs, 202 mg de cloruros, 2,89 de hierro total, 30,1 mg de sulfatos totales y 0,2 mg de sodio. Se puede concluir que una mezcla del 2% de carbón activo en arena es eficaz en la adsorción de compuestos de cloruros, hierro, sulfatos y sodio remanentes.

Finalizada la filtración y separados los posibles restos de carbono activo arrastrados con la filtración del agua por precipitación natural. El agua final obtenida tiene unos parámetros de calidad iguales a pH = 7,01, EC = 6,04 mS/cm, Turbidez = 0,66 FTU, DQO = 451 mg/L, TOC = 142 mg/L, TC = 150 mg/L, IC = 7,85 mg/L, TN = 8,05 mg/L, CFTs = 0,13 mg/L, cloruros = 220 mg/L, hierro = 0,247 mg/L, sulfato totales = 4,67 mg/L y sodio = 1,50 mg/L.

Por tanto, las aguas finales obtenidas tienen una elevada calidad cuyos parámetros denotan un pequeño contenido en materia orgánica < 500 mg O₂/L, un pH adecuado (6-9) y una turbidez < 1 FTU. Incluso el hierro total alcanza valores situados en los estándares indicado en las superficie de los cauces (0,1-0,3 mg/L). En el caso de los sulfatos y el sodio fueron eficientemente eliminados por la secuencia de filtración arena y arena+carbono activo con unos valores finales < 5 mg/L y < 2 mg/L, respectivamente. Según el IFAPA un agua apta para riego debe tener valores por debajo de 961 mg/L para los sulfatos y por debajo de 920 mg/L para el sodio, por lo que el agua regenerada obtenida cumple de sobra con los requerimientos para riego.

Experimento N°. 2.

En el segundo experimento en un fotorreactor de 1 L, se partió de un ARA (M12) oxidada en condiciones óptimas y luego coagulada amente con Bentonita a una concentración de 100 mg/L (óptima). Los resultados del experimento de fotooxidación se pueden verse en la Tabla 5.132(a).

La Tabla 5.143a muestra los resultados obtenidos tras la floculación-sedimentación por Bentonita a 100 mg/L. Los porcentajes de eliminación registrados durante el proceso de tratamiento se recogen en la Tabla 6.36. Los parámetros turbidez, TOC, TC, IC y CFTs han determinado una reducción igual al 99%. Los otros parámetros (DQO, TN, hierro y sulfatos) han registrado una reducción entorno al 90%. Sin embargo, el cloruro ha registrado un aumento por estas operaciones del 278%.

Tabla 6.36. Porcentajes de eliminación determinados tras las operaciones de fotooxidación y floculación. Condiciones de operación utilizadas en foto-Fenton: DQO₀ = 8781 mg O₂/L, pH = 3, T = 20 °C, Velocidad de agitación = 1000 rpm, %H₂O₂ = 7,5% p/v, [H₂O₂] = 24 g/L, Estequiometría de la reacción = 100% y la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125. Condiciones de operación utilizadas en la floculación: DQO₀ = 2459 mg O₂/L, pH = 6, Bentonita = 100 mg/L.

Parámetro	%Reducción		
	Oxidación	Floculación	Total
pH	-	-	-
EC (mS/cm)	38,6	-42,3	12,7
Turbidez (FTU)	44,5	99,9	99,9
DQO (mg O ₂ /L)	72,0	50,5	86,1
TOC (mg/L)	97,9	70,6	99,4
TC (mg/L)	98,0	65,3	99,3
IC (mg/L)	98,7	-7,4	98,6
TN (mg/L)	95,2	-164,6	87,3
Compuestos fenólicos (mg /L)	96,3	85,7	99,5
Cloruros (mg/L)	-272	-1,5	-277,7
Hierro total (mg/L)	-2268	99,7	92,5
Sulfato (mg/L)	50	80,0	90,0

Experimento N°. 2. Primera filtración (arena)

En primer lugar, se ha llevado a cabo un lavado del lecho con agua ultrapura para eliminar impurezas y evitar la aparición de compuestos adsorbidos en el experimento 1 de filtración. Como se ha visto en el experimento anterior, al principio varios parámetros experimentan una bajada y luego una subida gradual (Figura 6.72).

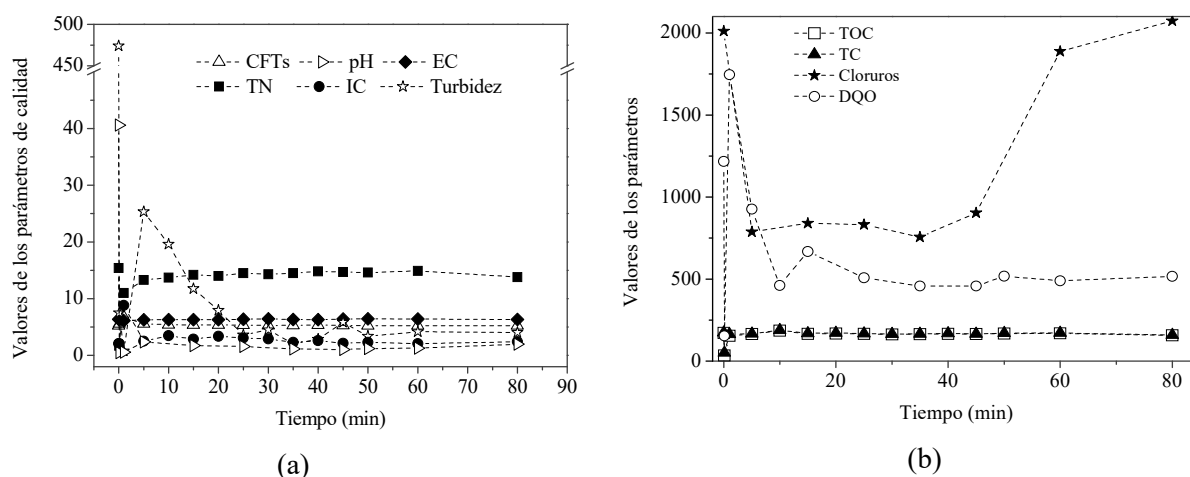


Figura 6.72. Variación de los parámetros de calidad de las ARA en función al tiempo durante la primera filtración (lecho de arena). Condiciones de operación: DQO inicial = 1217 mg O₂/L, lecho: arena, volumen de filtrado = 9 L.

En la Figura 6.72a, se puede ver que los parámetros pH, EC, IC y el TN se mantienen prácticamente constantes. Sin embargo, la turbidez y los compuestos fenólicos se reducen de forma gradual tras los cinco primeros minutos, registrando una eliminación del 99,8% y del 95,1% de la turbidez y de los CFTs, respectivamente. Los valores finales de la turbidez y CFTs han sido prácticamente constantes a partir de los primeros 25 minutos y son iguales a 3,76 FTU y 1,30 mg/L, respectivamente. Hecho similar se registra para los valores de la DQO (Figura 6.72b) donde se aprecia un descenso progresivo hasta los primeros 25 minutos, con una reducción del 59,7%, para luego mantenerse constante. Los valores del TC y TOC solo determinan un ligero descenso para ambos igual al 8% en los primeros minutos para luego mantenerse constante.

El comportamiento de los cloruros se puede ver en la Figura 6.72b, donde se observa un descenso del orden del 60% en los primeros 5 minutos que mantiene constante hasta los 60 minutos para luego volver a subir. Este hecho, puede ser justificado considerando que los iones de cloruro se intercambian con los iones de la superficie de la arena, adsorbiéndose a la misma, para luego liberarse desorbiéndose. En este sentido, cabe mencionar que el agua tratada cuenta con una compleja composición iónica donde la selectividad de los iones a adsorberse depende del sistema global de iones presentes en el ARA tratada. En cuanto al hierro total, ha determinado un valor en el agua trata final igual a 4,57 mg/L con un porcentaje de eliminación del 94,5%.

La Figura 6.73 muestra el estudio de toxicidad realizado a las ARAs tratada a lo largo del proceso de tratamiento hasta esta misma etapa. En este caso, el uso de esta concentración de Bentonita fue suficiente para reducir casi por completo la toxicidad de las ARA tras su oxidación, probablemente debido a la reducción de hierro ya que los cloruros se mantenían en valores en torno a 2000 mg/L. Por lo que tras las filtraciones las aguas filtradas mantenían su falta de toxicidad.

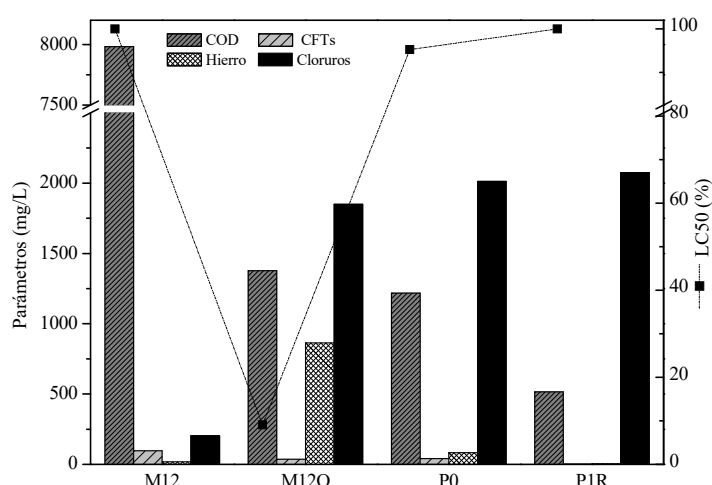


Figura 6.73. Seguimiento de la toxicidad en base a LC50 (%) y en función de los parámetros de calidad del ARA (DQO, CFTs, hierro y cloruros) cruda y durante su avance en el proceso de tratamiento propuesto. Condiciones de operación del sistema de foto-Fenton: pH = 3, T = 20 °C, Velocidad de agitación = 1000 rpm, %H₂O₂ = 7,5% (p/v), [H₂O₂] = 24 g/L, Estequiometría de la reacción = 100%, la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,125. Condiciones de operación de la floculación: pH = 6, coagulante: Bentonita. Filtración en columna utilizando arena como relleno.

Experimento N.º 2. Segunda (hueso de aceitunas) y tercera (arena+2% carbón activo) filtración

La Tabla 5.144 muestra los valores finales obtenidos de los parámetros de calidad del ARA tratada, tras la filtración a través del filtro con huesos de aceituna como relleno. Se observa que los huesos de aceitunas han adsorbido un 19,3% de los cloruros registrando un contenido final igual a 1674 mg Cl/L. El hierro total como los sulfatos, han determinado una reducción del 77,6% y del 61,6%, respectivamente. Sin embargo, los parámetros de TOC, TC, TN y sodio han aumentado. Hecho que posiblemente debe a la liberación de materia orgánica de los huesos de aceitunas debido a un mal lavado de los mismos. Los parámetros EC, DQO, turbidez y CFTs se han mantenido prácticamente constantes.

El ARA tratada anterior, se filtra por tercera vez por un otro filtro con un relleno formado por arena+2% de carbono activo. En la Figura 6.74a se puede ver que el pH y la turbidez se mantienen prácticamente constantes. Por otra parte, el contenido en TN desciende de forma brusca en los primeros 10 minutos registrando un porcentaje de eliminación del 90,4% con un valor final en torno a 3,16 mg TN/L. El contenido en hierro se reduce de forma suave ya que el hierro inicial es muy bajo (1,02 mg Fe/L) hasta

alcanzar los valores de 0,004 mg Fe/L. Como resultado de este descenso en el hierro la EC también lo hace de forma similar.

La Figura 6.74b muestra la variación de los parámetros DQO, TC, TOC e IC en el transcurso de la filtración. En los primeros 5 min todos los parámetros registran una caída brusca en sus valores para luego ir incrementando hasta alcanzar un máximo y luego disminuir y mantenerse constante finalmente. La caída inicial brusca en los parámetros, puede ser debida a que el lecho al principio dispone de muchos sitios activos que permiten un intercambio de iones (orgánicos e inorgánico) más de los que entran inicialmente con el ARA de la 2ª filtración (sin olvidar el posible atrapamiento o precipitación de las moléculas), luego dichos sitios se ven reducidos poco a poco al pasar más ARA tratada procedente del 2º filtro (Martínez Nieto et al., 2010). Los porcentajes de reducción registrados al final de la filtración han sido para la DQO, TOC y TC iguales a 49,1, 63,6% y 73,9%, respectivamente. Determinando valores finales en el ARA tratada para la DQO = 149 mg O₂/L, TOC = 68,7 mg/L y TC = 92,1 mg/L. El carbono inorgánico también desciende en un 86% hasta niveles de 23,4 mg/L.

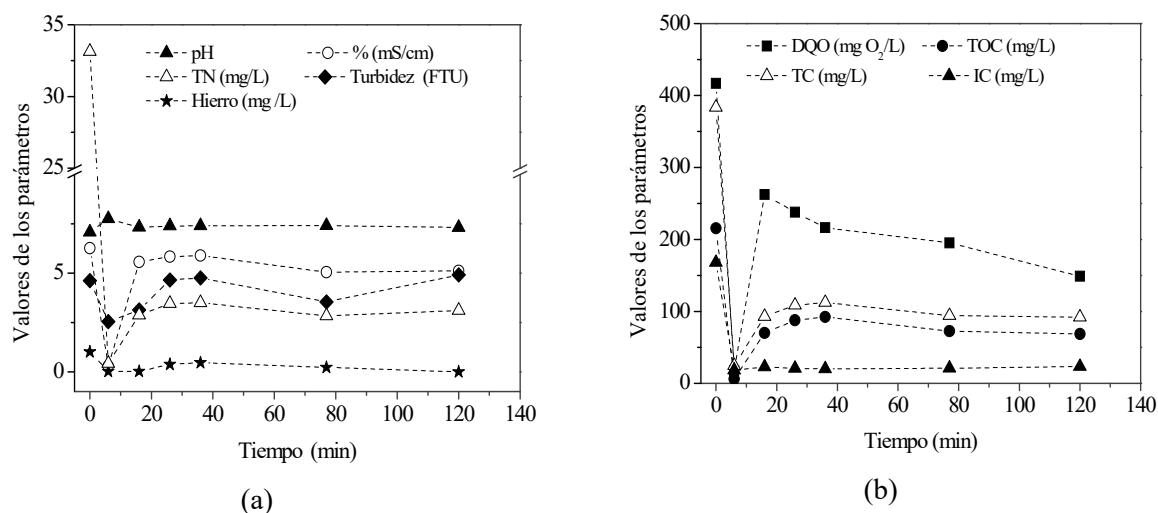


Figura 6.74. Variación de los parámetros de calidad de las ARA en función al tiempo durante la tercera filtración (lecho de arena+ 2% carbón activo). Condiciones de operación: DQO inicial = 417 mg O₂/L y volumen de filtrado = 9 L.

Los compuestos fenólicos totales a la entrada del sistema de filtros, han sido iguales a 0,697 mg/L que han ido disminuyendo hasta valores indetectables por test de análisis empleado (valor mínimo detectable > 0,05 mg/L). Los valores de sulfatos se reducen en un 38,7% desde 7,79 mg/L iniciales a 4,78 mg/L. El contenido en sodio (Na inicial = 1,06 mg/L), que ha aumentado en el filtro de huesos de aceitunas hasta 5,93 mg/L, descendió en el tercer filtro en un 91% determinando un valor a la salida de los filtros igual a 0,542 mg/L. En cuanto a los cloruros, en la columna con un relleno formado por arena+2% de carbón activo (tercer filtro), se han reducido en un 24%, determinando una concentración final igual a 1266 mg/L.

Cabe destacar que el ARA tratada a la salida del proceso de tratamiento, ya está desinfectada por haberse expuesto a la luz UV, y por el hecho de tener una DQO < 200 mg O₂/L, CFTs < 0,1 g/L, turbidez 4,92 FTU y TN 3,12 mg/L podrá usarse ser reutilizada como indica el Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre.

Experimentos N°. 3 y 4 (Fotorreactor de 10 L)

Estos experimentos, se han desarrollado con el objetivo de estudiar el efecto del escalado a un reactor semi-industrial de 10 L de capacidad total, además de determinar el efecto de uso de una o dos lámparas de luz ultravioleta sobre la degradación de la carga orgánica presente en el ARA. El ARA cruda utilizada fue M20 oxidada (Tabla 5.133). Tras la fotooxidación en el reactor de 10 L, se ajusta el pH del agua obtenida a 7 y se procede a realizar un experimento de floculación utilizando 100 mg/L de Flocudex Cs-51, donde se ha obtenido el mayor volumen de clarificado (Hodaifa et al., 2015).

En el experimento N°. 3 (con una sola lámpara UV), la fotooxidación ha permitido un descenso en la DQO = 85,9%. La floculación con el floculante Flocudex Cs-51 reduce aún más la DQO a un valor igual a 1987 mg O₂/L, registrando una reducción en esta operación del orden del 12,2%. Los CFTs han registrado una disminución del orden de 90,5% con un contenido final igual a 13,2 mg/L tras la fotooxidación. Dicho contenido se ha reducido más con la floculación con porcentaje de 79,5% y un valor final igual a 2,7 mg/L. Tras la floculación, solo se registran reducciones en los valores de la DQO, TOC, CFTs y hierro total, el resto de los parámetros han marcado un aumento en sus valores debido a la presencia residual del floculante en el agua tras la floculación. En este sentido, cabe destacar el alto incremento del contenido en nitrógeno ya que el propio floculante contiene en su estructura química nitrógeno (Tabla 6.37).

Por otra parte, el contenido en cloruro se mantiene constante y el contenido en hierro se reduce en un 95% tras la floculación formando un lodo cremoso junto con la mayor parte del floculante (Figura 6.75).

Tabla 6.37. Porcentajes de reducción en los diferentes parámetros de calidad del ARA tratada tras la oxidación y floculación. Condiciones de operación: foto-Fenton: pH = 3, T = 20 °C, Velocidad de agitación = 600 rpm, %H₂O₂ = 7,5% p/v, [H₂O₂] = 24 g/L, Estequiometría de la reacción = 100%, la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,06. Floculación: DQO₀ = 2263 mg O₂/L, pH = 6, floculante: Flocudex-Cs51 y [floculante] = 100 mg/L.

Parámetros	%Reducción					
	1UV			2UV		
	Oxidación	Floculación	Total	Oxidación	Floculación	Total
pH	11,2	-182	-151	7,8	-134	-111
EC	-14,2	-45,4	-61,3	-20,8	-29,4	-57,5
Turbidez	99,6	-111	99,2	99,5	56,1	99,8
DQO	85,9	12,2	88,0	90,5	14,7	92,2
TOC	78,6	1,35	78,9	88,5	19,3	90,2
TC	81,4	-24,2	76,9	89,8	3,57	89,5
IC	93,4	-382	68,4	95,3	-135	86,2
TN	83,2	-597	-16,8	88,9	-237	46,6
CFTs	90,5	79,5	98,0	93,9	81,5	98,9
Hierro total	39	95,3	97,1	33,0	98,0	98,6

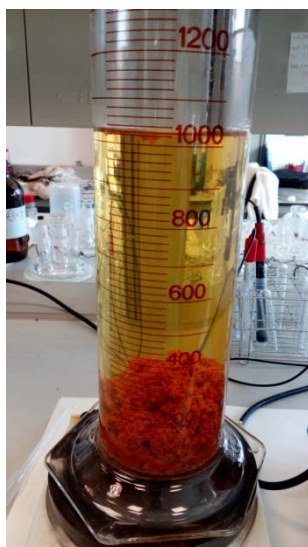


Figura 6.75. Separación de las fases sólido-líquido tras el ajuste del valor de pH del ARA tratada y su floculación con Floccudex Cs-51.

En el experimento N°. 4 (con dos lámparas UV), se han probado diferentes formas para realizar la separación de las fases sólido-líquido (Tabla 5.137b) y son:

1. Floculación y Ajuste de pH.
2. Ajuste de pH y floculación.
3. Sedimentación natural y ajuste de pH.

En el caso de la DQO mediante el procedimiento 1. (Floculación y ajuste de pH) se alcanza un porcentaje de eliminación de DQO del 40% frente al 15% y 17% de los procedimientos 2 y 3, respectivamente.

En el caso del TOC y TC, el mayor porcentaje de eliminación ocurre tras realizar el procedimiento 3 (Sedimentación natural y ajuste a $\text{pH} = 7$) obteniendo una reducción del 68 y 56%, respectivamente. Mientras que la reducción de estos parámetros es del 20% y 4% en el caso del procedimiento 2 (Ajuste de pH y floculación) y del 39 y 32% en el caso del procedimiento 1 (floculación y ajuste de pH). Dados los bajos porcentajes de reducción de la materia orgánica registrados en todas las formas realizadas, y en vista que todos los procedimientos alcanzan porcentajes de eliminación del hierro superior al 99%. Se ha optado por escoger como óptimo el que posea mayor velocidad de sedimentación, teniendo en cuenta los siguientes:

1. En trabajos anteriores de Hodaifa et al., (2015), se determinó que en el proceso de floculación sin ajuste de pH ni oxidación, la velocidad de floculación ($V_{\text{floculación FCs-51}}$) de un ARA con una carga orgánica de 18000 y 24000 $\text{mg O}_2/\text{L}$ fue de 0,79 cm/min y tras el ajuste a pH 3, la velocidad de sedimentación fue de 0,01 cm/min (datos no mostrados). Por lo que la sedimentación por Floccudex-Cs-51 es óptima a pH más básicos, es decir, después de ajustar el pH.

2. Se ha comprobado que el proceso de floculación por Floccudex-Cs51 tras el ajuste a pH 7 tiene una velocidad de sedimentación mayor que el proceso de sedimentación natural tras el ajuste a pH7 ($v_{\text{floculación-1UV}} = 1,4 \text{ cm/min} > v_{\text{ajuste pH7}} 0,5 \text{ cm/min}$).
3. En el experimento con ajuste a pH = 7 (datos no mostrados), empieza su etapa de compresión a un tiempo próximo a los 100 min y la altura del fango en este tiempo es de aproximadamente 25,7 cm, es decir unos 315 mL (en el cono de Imhoff). El volumen del clarificado recogido en 100 min es de 685 mL. Sin embargo, en el experimento donde se emplea la floculación, la etapa de compresión comienza a los 77 min y la altura del fango es de 24,5 cm, es decir, unos 275 mL por lo que se recupera 725 mL de clarificado (aunque cabe mencionar que la calidad del ARA en este caso es algo inferior). En el caso de establecer un tiempo máximo de sedimentación de 30 min para todos los procedimientos con el objetivo de limitar el volumen del Decantador a la hora del escalado, en el experimento con ajuste de pH se ha recuperado 525 mL y en el experimento con floculación se ha recuperado unos 580 mL.

En resumen, el mejor procedimiento a elegir es el 2 (ajuste de pH y floculación). De esta forma no habría que esperar a la sedimentación natural (la cual siempre es más lenta).

En la Figura 6.76 se muestran las curvas de sedimentación de las aguas oxidadas usando una lámpara UV en un reactor de 1 L y de 10 L de capacidad y un reactor de 10 L con dos lámparas. La velocidad de sedimentación, en el agua donde se ha utilizado una lámpara UV, muestra un descenso directo sin pasar por una etapa de formación de flóculos (A-B). La etapa de decantación frenado (B-C) es prácticamente instantánea y la etapa de transición va desde los primeros minutos hasta alcanzar la etapa de compresión (77 min aproximadamente).

Se observa que el comportamiento durante la floculación, para los dos reactores de 1 L y 10 L de capacidad con una única lámpara de luz UV, es similar incluso siendo aguas de orígenes diferentes y ajustadas a pH diferentes (7 y 6, respectivamente). La velocidad de sedimentación calculada en la zona de decantación frenada para ambos fue muy próxima en torno a 1,4 cm/min. En el caso del reactor de 10 L de capacidad y utilizando 2 lámparas de luz UV, la sedimentación de las aguas oxidadas (ajustadas y floculadas) ha determinado una velocidad de sedimentación igual a 5,89 cm/min (Figura 6.76). El aumento en la velocidad de sedimentación en el caso del reactor de 10 L con dos lámparas de luz UV puede deberse a que la degradación es más eficaz que permite obtener compuestos finales más fáciles de sedimentar.

La Tabla 6.38 muestra los porcentajes de eliminación, tras la oxidación y floculación, obtenidos al operar en el reactor de 10 L con una y dos lámparas de luz ultravioleta. En el caso de emplear una única lámpara, se registran en la fotooxidación reducciones del orden de 85,9% de DQO y 78,6% de TOC y en la filtración valores hasta 27% de DQO y 40% de TOC. En total los porcentajes de eliminaciones globales son 89,7% de DQO y 87,2% de TOC.

En el caso de usar dos lámparas de luz UV, se registran porcentajes de eliminaciones globales de 94,2% de DQO y 93,9%. En otras palabras, el empleo de la segunda lámpara de luz UV permite un aumento en la fotodegradación del orden de 4,5% en la DQO y del 6,7% del TOC. Este hecho, indica que la degradación

de la materia orgánica en las ARA, es vinculada directamente al número de lámparas de luz UV usadas, y por lo tanto, a la potencia global aplicada en la fotodegradación.

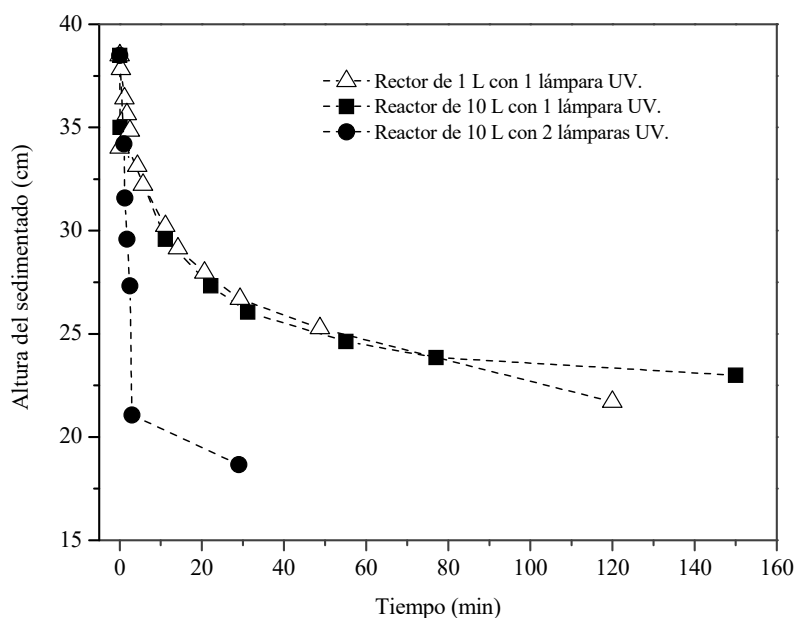


Figura 6.76. Curvas de sedimentación para reactores de 1 L y de 10 L de capacidad, con una y dos lámparas de luz ultravioleta en el caso del reactor de 10 L y una única lámpara de luz UV para el reactor de 1 L de capacidad. Condiciones de operación: foto-Fenton, pH = 3, T = 20 °C, Velocidad de agitación = 600 rpm, %H₂O₂ = 7,5% p/v, [H₂O₂] = 24 g/L, Estequiometría de la reacción = 100% y la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,06.

Tabla 6.38. Porcentajes de eliminación registrados para los diferentes parámetros de calidad del ARA tras la etapa de filtración y en los casos de utilizar una o dos lámparas de luz ultravioleta en el reactor de 10 L de capacidad. Condiciones de operación: Lecho: arena + 2% de carbón activo, volumen filtrado = 6,5 L.

Nº lámparas UV	%Eliminación									
	EC	Turbidez	DQO	TOC	TC	IC	NT	TPCs	Cloruros	Hierro
1	11,7	92,6	15,0	39,6	43,4	54,3	89,1	99,0	47,0	68,0
2	10,6	60,4	26,1	37,4	27,3	-3,5	61,8	71,4	27,4	85,9

En ambos casos, al usar una y dos lámparas de luz UV se han registrado los siguientes valores: 1) los CFTs finales son $\leq 0,5$ mg/L. En este sentido, previamente se ha señalado el gran efecto de la luz UV en la eliminación de los CFTs. 2) El hierro total final por debajo de 1 mg/L. 3) Los cloruros < 1500 mg/L y 4) La turbidez < a 10 FTU.

6.4.4. Bibliografía

- Cakmak B, Apaydin H (2010) Review. Advances in the management of the wastewater in Turkey: natural treatments or constructed wetlands. *Span J Agric Res* 8(1):188-201.
- El-Abbassi A, Hafidi A, Khayet M, García-Payo MC (2013). Integrated direct contact membrane distillation for olive mill wastewater treatment. *Desalination*, 323:31-38.
- García-Zamorano F, Ruíz F, Cano J, Pérez J, Molina J (2004). Suelo, riego, nutrición y medio ambiente del olivar. Servicio de Publicaciones y Divulgación, Consejería de Agricultura y Pesca-JA, Sevilla, España.
- Gernjak W, Maldonado MI, Malato S, Caceres J, Krutzler T, Glaser A, Bauer R. (2004). Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton. *Sol Energy*, 77(5):567-572.
- Ginos A, Manios T, Mantzavinos D. (2006). Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *J Hazard Mater*, 133(1):135-142.
- Grant SB, Kim JH, Poor C (2001). Kinetic Theories for the Coagulation and Sedimentation of Particles. *J Colloid Interface Sci*, 238:238–250.
- Hermosin MC, Calderon MJ, Cornejo J (2013). Impact of herbicides used in olive groves on waters of the Guadalquivir river basin (southern Spain). *Agric Ecosyst Environ*, 164:229-243.
- Hodaifa G, Páez JA, Agabo C, Ramos E, Gutiérrez JC, Rosal A. (2015). Flocculation on the Treatment of Olive Oil Mill Wastewater: Pretreatment. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International, J Chem, Mol, Nucl, Mater Metall Eng*, 9(5), 645-650.
- Ioannou-Ttofa L, Michael-Kordatou I, Fattas SC, Eusebio A, Ribeiro B, Rusan M, Amer AR, Zuraiqi S, Waismand M, Linder C, Wiesman Z, Gilron J, Fatta-Kassinos D (2017). Treatment efficiency and economic feasibility of biological oxidation, membrane filtration and separation processes, and advanced oxidation for the purification and valorization of olive mill wastewater. *Water Res*, 114:1-13.
- Kynch GI (1952). A theory of sedimentation. *Trans. Faraday Soc*, 48:166-176.
- Lee CS, Robinson J, Chong MF (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Saf Environ*, 92:489-508.
- Makwana AR, Ahammed MM (2016). Continuous electrocoagulation process for the post-treatment of anaerobically treated municipal wastewater. *Process Saf Environ*, 102:724-733.

- Martínez Nieto L, Alami SBD, Hodaifa G, Faur C, Rodriguez S, Gimenez JA, Ochando JM (2010). Adsorption of iron on crude olive stones. *Ind Crops Prod*, 32(3):467-471.
- Martínez L, Hodaifa G, Rodríguez S, Giménez JA, Ochando J (2011). Flocculation–Sedimentation Combined with Chemical Oxidation Process. *Clean–Soil, Air, Water*, 39 (10):949–955.
- Michael I, Panagi A, Ioannou LA, Frontistis Z, Fatta-Kassinos D (2014). Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation. *Water Res*, 60:28-40.
- RDDPH; Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los Títulos preliminar, I, IV, V, VI y VIII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas.
- Shi W, Zhu L, Chen Q, Lu J, Pan G, Hu L, Yi Q (2017). Synergy of flocculation and flotation for microalgae harvesting using aluminium electrolysis. *Bioresource Technol*, 233:127-133.
- Stasinakis AS, Elia I, Petalas AV, Halvadakis CP (2008). Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace. *J Hazard Mater*, 160(2-3):408-413.
- Stoller M (2009). On the effect of flocculation as pretreatment process and particle size distribution for membrane fouling reduction. *Desalination* 204:209-217.

Otras páginas de consulta

- Decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152. Decreto legislativo de transposición de la Directiva 91/271/CEE Sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas y de la Directiva 91/676/CEE relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias. http://www.bosettiegatti.eu/info/norme/statali/1999_0152_A.htm#A_5_t03

7. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

Conclusiones

A partir de los resultados experimentales obtenidos y la interpretación y discusión de los mismos, se pueden enumerar los siguientes principales conclusiones:

1. A partir de las caracterizaciones de las aguas residuales industriales se ha observado una amplia variación en la composición físico-química debido al origen de las aguas residuales de almazara (del lavado de aceite, de aceitunas o de balsas), a la forma de trabajar de cada almazara así como el mezclado de las mismas con otras aguas generadas en la almazara. Además, los valores determinados para las aguas de lavado de aceite difieren de los de la bibliografía, por lo que se puede deducir que se están realizando cambios de unos años atrás hasta ahora en la forma de elaboración del aceite de oliva generando residuos líquidos más concentrados.
 - 1.1. Los valores medios de la carga orgánica y su desviación estándar en concepto de la DQO, TOC y CFTs para aguas residuales procedentes de las balsas de evaporación han sido 28441 ± 19126 mg O₂/L, $16596,3 \pm 9853$ mg/L y 280 ± 170 mg/L, respectivamente. En el caso de aguas de lavado de aceitunas han sido 3662 ± 4008 mg O₂/L, 261 ± 283 mg/L y $34,4 \pm 26,4$ mg/L, respectivamente. Para aguas de lavado de aceite han sido 24018 ± 13853 mg O₂/L, 5312 ± 2665 mg/L y 269 ± 108 mg/L, respectivamente.
 - 1.2. Se ha establecido una correlación lineal entre los parámetros DQO y TOC para todos los tipos de ARAs estudiados, donde la correlación para las aguas residuales de las balsas de evaporación es prácticamente el doble que la de las aguas residuales de lavado de aceite y aceitunas.
 - 1.3. Se ha determinado una correlación lineal entre los parámetros CFTs y TOC para todos los tipos de ARAs estudiados, excepto para las mezclas de ARAs procedente de las balsas donde la correlación para las ARAs procedentes de balsas es 4 veces menor dado los efectos de la evaporación y la degradación de los CFTs por fotólisis solar.
 - 1.4. No se han podido establecer una correlación lineal entre los parámetros IC y TOC para las aguas de lavado de aceite y aceitunas. Hecho debido a que cada almazara tiene una forma de proceder diferente a las otras y la carga de iones inorgánicos de las aguas residuales no sólo procede de los frutos o el aceite, sino también de aguas de limpieza, de tierra, etc. Sin embargo, el almacenamiento en balsas de evaporación provoca una mayor homogeneidad de los parámetros por lo que se ha podido establecer una correlación lineal entre IC y TOC.
 - 1.5. Se ha establecido una relación lineal entre los parámetros TOC y TN en las ARAs tratadas, excepto en los casos experimentales en los que no se ha utilizado luz UV (aire, Fenton y H₂O₂), poniendo de manifiesto la eficacia del sistema de foto-Fenton en la degradación de los compuestos nitrogenados.
2. La cinética de la degradación de la materia orgánica de las ARAs por fotólisis con luz ultravioleta artificial, ha determinado que la reacción ocurre en dos etapas. Una primera etapa transcurre en

forma de una reacción instantánea que dura varios minutos (aproximadamente en los primero 4 min) y una segunda etapa donde no se aprecia una variación considerable en la degradación en base al valor del TOC.

- 2.1. El grado de eliminación de la materia orgánica de las ARAs aplicando la fotólisis artificial es prácticamente constante cuando la carga orgánica inicial de las ARAs varía en el rango 1388-16586 mg O₂/L.
- 2.2. El incremento de la velocidad de agitación durante la fotólisis artificial con luz ultravioleta implica mayor grado de degradación de las ARA, ya que aumenta la disponibilidad de las estructuras orgánicas presentes en las ARAs a la luz ultravioleta, incrementando así la velocidad de reacción.
- 2.3. Las condiciones ácidas mejoran el grado de degradación de la materia orgánica por fotólisis artificial con luz ultravioleta.
- 2.4. El suministro de aire al fotorreactor durante la fotólisis artificial con luz ultravioleta mejora el grado de degradación de la materia orgánica de las ARAs. Registrando una degradación promedia en base a la DQO según el sistema de oxidación aplicado del orden de 5,66% al utilizar solamente aire, 20,0% en la fotólisis con luz ultravioleta artificial y un 25,6% al aplicar una oxidación combinada luz UV y aire (UV/aire), y una degradación promedia en base a los compuestos fenólicos totales del orden de 32% en la fotólisis artificial (UV), 50,5% con aire y 60% en el sistema combinado de UV/aire.
3. Utilizar el sistema combinado UV/H₂O₂ mejora la degradación de la materia orgánica en las ARAs, especialmente, cuando se emplea peróxido de hidrógeno con una concentración inferior al 10% (p/v).
 - 3.1. La degradación de la materia orgánica aumenta con el incremento de la dosis de H₂O₂ usada en el fotorreactor, principalmente a partir de concentraciones superiores al doble de la estequiometría de la reacción.
 - 3.2. El grado de conversión en base al TOC obtenido por el sistema UV/H₂O₂ es el doble al logrado por la fotólisis artificial con luz UV.
 - 3.3. El grado de conversión del TOC utilizando el sistema UV/H₂O₂ es similar al obtenido utilizando el H₂O₂.
 - 3.4. Introducir aire en el sistema UV/H₂O₂ mejora la degradación de la materia orgánica de las ARAs, registrando una disminución de los parámetros del TOC (19%), CFTs (6,5%) y de la turbidez (9%).
 - 3.5. El estudio de toxicidad para el ARA bruta y tratada con los diferentes sistemas de oxidación (UV, UV/aire, H₂O₂ y H₂O₂/UV) muestran una toxicidad del 100% para *D*.

magna por lo que no son suficientes para reducir la toxicidad del ARA. Debido a los altos valores de materia orgánica y compuestos fenólicos que siguen presentes en el agua final tratada.

4. En los sistemas de oxidación de foto-Fenton (H_2O_2 /catalizador/UV) y para todos los catalizadores usados (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), los mayores porcentaje de reducción de los principales parámetros de calidad de las ARAs (DQO, TC, TOC y CFTs) fueron registrados al utilizar peróxido de hidrógeno con una concentración entre el 5 y el 10% (p/v).
5. Entre los diferentes catalizadores utilizados, el sistema de foto-Fenton utilizando el FeCl_3 ha registrado los mejores porcentajes de degradación de la materia orgánica de las ARAs. Además, el cloruro férrico es el más barato en el mercado.
 - 5.1. Para todas las concentraciones de oxidante estudiadas en este sistema de oxidación el porcentaje de eliminación en base al valor de la DQO fue superior al 90%. Los valores finales de DQO obtenidos se sitúan entre 248-461 mg O_2 /L para las concentraciones iniciales del oxidante de 6,67-25 g/L. El agua final obtenida después del ajuste de pH se puede verter directamente a cauce público, ya que cumple con la legislación Española de vertidos (RD 849/1986, pH = 6-9, COD < 500 mg O_2 /L).
 - 5.2. Incrementar la concentración del oxidante en el sistema aumenta la degradación de la materia orgánica hasta una concentración máxima de $\text{H}_2\text{O}_2 = 20$ g/L (estequiometría de la reacción = 160%).
 - 5.3. El pH en el transcurso de los experimentos se mantiene constante independientemente de la concentración de oxidante.
 - 5.4. La conductividad eléctrica aumenta durante el primer minuto debido a la adición del catalizador (FeCl_3).
 - 5.5. En todos los experimentos, el porcentaje de eliminación del nitrógeno total aumenta de manera pronunciada en los primeros 2 minutos para luego disminuir lentamente hasta el final del experimento (valores finales en el agua tratada 5-7,5 mg/L). El proceso abiótico de fijación de N_2 suele ocurrir en las reacciones de fotodegradación en presencia de luz-ultravioleta y abundante concentración de CO_2 que se genera en el primer minuto de la degradación de las ARA.
 - 5.6. Aumentar la concentración del catalizador (hasta 3,3 g/L equivalentes a 1,15 g Fe/L) en el sistema de foto-Fenton incrementa la degradación de la materia orgánica, registrando reducciones del 93% para el TOC y para la DQO y 94% para CFTs. Emplear concentraciones de catalizador superiores a la indicada anteriormente disminuye la degradación de la materia orgánica en las ARAs.
 - 5.7. No se registra una variación apreciable en el valor de la constante de la reacción de degradación con el incremento de la concentración del catalizador.
 - 5.8. La variación de la temperatura de la reacción no influye de forma sustancial en la degradación de la materia orgánica de las ARAs.

- 5.9. El porcentaje de eliminación de la materia orgánica es prácticamente constante para ARAs con una carga orgánica inicial en el rango 3832-12240 mg O₂/L. Dicho porcentaje disminuye en un 10% al utilizar ARA con una carga orgánica de 16586 mg O₂/L.
- 5.10. Las ARAs con cargas orgánicas iniciales iguales o inferiores a 7628 mg DQO/L tratadas en las mejores condiciones de operación (%H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C, velocidad de agitación = 700 rpm, la relación [FeCl₃]/[H₂O₂] = 0,129 y la estequiometría de la reacción = 160%) alcanzan valores finales de DQO < 500 mg O₂/L, CFTs < 3 mg/L y turbidez < 60 FTU.
- 5.11. La combinación del aire con el sistema de foto-Fenton mejora la degradación permitiendo alcanzar porcentajes muy similares a los logrados por el sistema de foto-Fenton sin aire y con exceso en H₂O₂ (160% de estequiometría de reacción) y FeCl₃ (doble dosis del catalizador). En resumen, el uso del aire reduce el gasto de los consumibles.
- 5.12. Utilizar diferentes perfiles de emisión de luz ultravioleta (lámparas testadas tipo estándar, Z1, Z2 y Z3) no implica una mejora sustancial apreciable en la degradación final. Lo que indica que la degradación de la materia orgánica depende principalmente de la potencia de la lámpara de luz UV.
- 5.13. Cambiar la configuración del fotorreactor (distribución de las lámparas de luz UV, agitación mecánica con turbina y cierre total del reactor) y aumentar su volumen (10 L de capacidad) mejoran la degradación final de la materia orgánica, debido a una mejor homogeneización de las ARAs y una menor pérdida de los radicales de hidroxilo y oxígeno molecular que se intercambian con la atmósfera como es en el caso del reactor abierto de 1 L de capacidad.
- 5.14. El uso de una segunda lámpara UV en el reactor de 10 L de capacidad mejora la degradación final de la materia orgánica presente en las ARAs, alcanzando un grado de conversión en base al TOC igual a = 0,88.
6. En la post-oxidación, la calidad de las aguas tratadas depende de las operaciones que se aplican. En este sentido y en general, la calidad de las aguas tratadas finales tras el ajuste del valor de pH en el rango de 6 a 9 y uso de la sedimentación asistida permiten alcanzar calidades de las aguas finales suficiente para el vertido a cauce público (DQO < 500 mg O₂/L, hierro total < 3 mg/L, cloruros < 2000 mg/L, compuestos fenólicos totales < 1 mg/L, RD 606/2003).
 - 6.1. En los experimentos de neutralización, a medida que se incrementa el valor del pH utilizado, la velocidad de sedimentación, en valor absoluto, en la zona de decantación frenada es superior.
 - 6.2. Se observa poca influencia del pH de neutralización utilizado en la calidad final del agua tratada (Porcentajes de eliminación obtenidos: EC = 66,9±0,3%, turbidez = 98,7±1,1%, DQO = 93,4±1,2%, CFTs = 97,3±1,2%, TOC = 59,2±4,1%, TC = 50,9±5,0%, TN = 40,2±0,9%, hierro total = 99,9±0,0%, sodio = 96,1±0,8% y cloruros = 4,9±6,3). Sin embargo, el uso de un pH = 9 determina un ligero incremento en el contenido en los sólidos totales lo que implica el aumento de la turbidez del agua.

- 6.3. La neutralización de las ARA a pH 8, tratadas por oxidación química, permite suficiente eliminación del hierro total para eliminar el efecto de toxicidad provocado por el catalizador.
 - 6.4. En la sedimentación asistida los porcentajes máximos de eliminación de la materia orgánica determinados en base al valor del TOC han sido: 95% (al aplicar 100 mg/L de Bentonita y de Floccudex-CS51) > 61% (al emplear 10 mg/L de Nalco 9913) > 52% (al usar 50 mg/L de Esmectita) > 44% (al utilizar 0,025 mg/L de Nalco GR-204).
 - 6.5. Todos los coagulantes/floculantes ensayados han alcanzado valores de eliminación de CFTs > 90%, independientemente de las concentraciones aplicadas, excepto para los floculantes tipo Nalco que se requieren bajas concentraciones (aprox. < 6 mg/L).
 - 6.6. En todos los experimentos de sedimentación asistida, se ha alcanzado un porcentaje de eliminación para el hierro total > 90%, pero a diferentes concentraciones: 50-100 mg/L para Esmectita, 0,5-1,0 mg/L para Nalco 9913 y 1,25-6,0 mg/L para Nalco GR-204. En el caso de la Bentonita y Floccudex CS-51 cualquiera sea la concentración aplicada la eliminación ha sido superior al 99%.
 - 6.7. Los coagulantes/floculantes con mayores velocidades de sedimentación han sido: Bentonita (1,48 cm/min) y Floccudex Cs-51 (2,24 cm/min) usando la concentración de 50 mg/L para cada uno de ellos. Sin embargo, la Bentonita tarda en iniciar la etapa de decantación frenada unos 1,28 min mientras que Floccudex Cs-51 es instantáneo. Por otra parte, el volumen de clarificado recuperado es mayor al utilizar la Bentonita (845 mL) que Floccudex-Cs-51 (800 mL).
7. Los procesos completos de tratamiento de las ARAs estudiados en esta Tesis Doctoral han sido cuatro:
- i) El sistema UV/FeCl₃/H₂O₂ (1 lámpara UV) + neutralización a pH = 6 + floculación (mezcla de aguas tratadas) + filtración con filtros consecutivos de arena, arena y arena con el 2% de carbón activo.
 - ii) El sistema UV/FeCl₃/H₂O₂ (1 lámpara UV) + neutralización a pH = 6 + coagulación con Bentonita (100 mg/L) + filtración con filtros consecutivos de arena + huesos de aceitunas + arena con el 2% de carbón activo.
 - iii) El sistema UV/FeCl₃/H₂O₂ (1 lámpara UV) + neutralización a pH = 7 y floculación con Floccudex Cs-51(100 mg/L) + filtración con un filtro de arena con el 2% de carbón activo.
 - iv) El sistema UV/FeCl₃/H₂O₂ (2 lámpara UV) + neutralización a pH = 7 y floculación con Floccudex Cs-51(100 mg/L) + filtración con un filtro de arena con el 2% de carbón activo.

Como resultados de estos procesos completos ensayados se puede concluir lo siguiente:

- 7.1. A partir de los procesos i), ii) y iv) se obtienen aguas finales aptas para riego (DQO final < 1000 mg/L).

- 7.2. Los procesos i) y ii) se han realizado con un ARA inicial con una carga orgánica intermedia (7302 y 7983 mg O₂/L, respectivamente). En el proceso i), tras la floculación de las ARA oxidada se han alcanzado valores de la DQO < 1000 mg O₂/L (aptas para riego), mientras en el proceso ii) esta calidad se consigue tras la primera filtración con arena.
- 7.3. Los procesos iii) y iv) se llevaron a cabo partiendo de ARAs con mayor carga orgánica inicial (16497 mg O₂/L). En estos casos, sólo el proceso iv) tras una primera filtración consiguió alcanzar un agua final con un valor de DQO apto para riego.
- 7.4. En los cuatros procesos de tratamiento aplicados, los compuestos fenólicos totales se redujeron hasta valores finales de 7,3; 2,7; 2,7 y 1,4, respectivamente, sin necesidad de filtración. Tras la primera filtración y para todos los procesos ensayados, el agua final tratada tenía un contenido en compuestos fenólicos totales inferior a 2,5 mg/L, valor establecido como máximo según el Decreto Legislativo 1/2001, del 20 de julio para las aguas residuales tratadas vertidas a cauce público en Andalucía.
- 7.5. En general, la toxicidad de las ARA aumentó tras la oxidación química (LC₅₀ = 78-85) frente a valores para la LC₅₀ =100 en el caso de las ARA brutas. Este efecto, puede ser debido a la generación de algunos compuestos tóxicos formados tras la oxidación por foto-Fenton o por las elevadas concentraciones iónicas de cloruros y hierro debido a la aplicación del catalizador. En este sentido, la sedimentación asistida y la filtración contribuyen positivamente a la reducción de la toxicidad del agua tratada hasta los niveles iniciales, no sólo por la reducción de la materia orgánica, sino por la eliminación de las especies de hierro y cloruros.

Conclusions

According to experimental results and the discussion, the following conclusions can be reported:

1. Regarding characterization of industrial OMWs, it was observed a wide variation in their physico-chemical composition due to their origin (olive washing, olive oil washing or evaporation rafts), the procedure in each mills or the mixture of them with other wastewater generated in the mill. In addition, the parameters determined for olive oil washing wastewater (OOWW) are different from those reported in the bibliography, which indicates that the procedure applied on the olive oil production has been changed during, the latest years generating more concentrated wastewater.
 - 1.1. The average and the standard deviation values in terms of organic matter (COD, TOC and TPCs) for OMWs from evaporation rafts were 28441 ± 19126 mg O₂/L, 16596 ± 9853 mg/L and 280 ± 170 mg/L, respectively. In the case of olives washing wastewater (OWW) were 3662 ± 4008 mg O₂/L, 261 ± 283 mg/L and 34.4 ± 26.4 mg/L, respectively, and for OOWW were 24018 ± 13853 mg O₂/L, 5312 ± 2665 mg/L and 269 ± 108 mg/L, respectively.
 - 1.2. A linear correlation between COD and TOC values for all types of OMWs was established. The correlation value determined for OMW from evaporations rafts is virtually twice as those determined for OWW and OOWW.
 - 1.3. Other linear correlation between CFTs and TOC values for all types of OMWs was determined, with the exception of OMW mixtures in evaporation rafts. In this case, the correlation value was 4 times lower because of evaporation phenomenon and the degradation of TPCs by solar photolysis.
 - 1.4. No linear correlation could be established between IC and TOC values for OWW and OOWW due to the specific olive oil production procedure applied in each mill. In addition, the wastewater inorganic ion load was not only coming from the olive fruits but also from cleaning water, soil, etc. Evaporation rafts allow the homogenisation of wastewaters and, in this case, it has been established a linear correlation between IC and TOC.
 - 1.5. A linear correlation was shown between TN and TOC values for treated OMWs with the exception of those treated without UV light (such as air, Fenton and H₂O₂ treatments). These facts highlight the nitrogenised compounds removal efficiency by photo-Fenton system.
2. The kinetic of the degradation of organic matter in OMW by photolysis with artificial UV- light showed that chemical reaction occurs in two-steps. The first step instantaneously occurred during the starting minutes (4 min approximately). During the second one, no substantial variation in terms of TOC values was observed.

- 2.1. OMW organic matter removal rate by photolysis (artificial UV-light) was virtually constant when initial organic load was varied from 1388 to 16586 mg O₂/L.
- 2.2. The increase of agitation rate during artificial photolysis with UV-light meant an augment of OMW degradation rate because organic structures in OMW were more available to UV effect and hence there was an increase of reaction rate.
- 2.3. Acidic condition enhance OMW degradation rate by artificial photolysis with UV-light.
- 2.4. Air supply to photoreactor during artificial photolysis with UV-light enhance the organic matter removal rates in OMW. In average, the COD degradation rates according to oxidation systems used were 5.66% by air system, 20.0% by artificial photolysis with UV-light and 25.6% by UV/air system. In the case of TPCs, the values were 50.5%, 32% and 60%, respectively.
3. Using the combined UV/H₂O₂ system enhances the organic matter removal of OMWs, especially when hydrogen peroxide at concentration < 10% p/v was used.
 - 3.1. Organic matter degradation was augmented by increasing H₂O₂ dose in the photoreactor; above all, when the dose was higher than twice the reaction stoichiometric value.
 - 3.2. The degree of conversion in terms of TOC obtained after using UV/H₂O₂ system was twice of those obtained after photolysis by artificial UV-light.
 - 3.3. The degree of conversion in terms of TOC obtained after using UV/H₂O₂ system was similar al than those obtained after oxidation by H₂O₂.
 - 3.4. The air supply into UV/H₂O₂ system enhance OMW organic matter removal, registering removal percentages for TOC (19%), TPCs (6.5%) and turbidity (9%).
 - 3.5. The toxicity study for crude and treated OMW by oxidation systems such as UV, UV/air, H₂O₂ and H₂O₂/UV showed a toxicity of 100% for *D. magna*. These treatments were not enough to decrease toxicity due to the high residual final organic matter and TPCs after oxidation.
4. In photo-Fenton systems (H₂O₂/catalyst/UV) and for different catalysts (FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃ H₂O, FeSO₄ 7H₂O y Fe(ClO₄)₃ H₂O) tested, the best removal percentages, in term of OMW quality parameters (COD, TC, TOC y TPCs), were registered when H₂O₂ concentration was at concentrations 5-10% (p/v).
5. Among different catalyst tested, photo-Fenton system registered higher removal percentages when FeCl₃ was used. Moreover, FeCl₃ is the the most economic catalyst in the market.

- 5.1. For all oxidant concentrations studied in this photo-Fenton system, the removal percentages, in terms of COD, were higher than 90%. COD final values registered were 248-461 mg O₂/L for initial oxidant concentrations in the range of 6.67-25 g H₂O₂/L. Final treated water after pH adjusting can be directly discharged into waterways according to current Spanish Legislation (RD 849/1986, pH = 6-9, COD < 500 mg O₂/L).
- 5.2. The oxidant increase until H₂O₂ = 20 g/L (reaction stoichiometry = 160%) meant a higher organic degradation.
- 5.3. During experiments, the pH value remain constant regardless of oxidant concentration.
- 5.4. Electric conductivity increased during the first minute because of catalyst (FeCl₃) addition.
- 5.5. In all the experiments, TN removal percentage sharply increased during the first 2 minutes. Then, it slightly decreases until the end of the experiment (final values of TN in water treated = was 5-7.5 mg/L). In this sense, the slightly increase in TN during OMW degradation was due to N₂ abiotic fixation which normally occurs in photodegradation reactions in the presence of UV light and high CO₂ concentration.
- 5.6. Increasing catalyst concentration (until 3,3 g FeCl₃/L or 1,15 g Fe/L) in photo-Fenton system provoke an increase of organic matter removal, registering removal percentages of 93% for TOC and COD and 94% for TPCs. Higher catalyst concentrations of that mentioned above, decrease the degradation of OMW organic matter.
- 5.7. There is no substantial variation in the reaction constant value when catalyst concentration was increased.
- 5.8. Temperature variation had no significant influence in OMW organic matter degradation.
- 5.9. Organic matter removal percentages were virtually constant for crude OMWs with COD 3832-12240 mg O₂/L and 10% lower when crude OMW had COD 16586 mg O₂/L.
- 5.10. For crude OMWs with organic matter ≤ 7628 mg COD/L treated using the best operating conditions (%H₂O₂ = 7,5% (p/v), pH = 3, T = 20 °C, agitation rate = 700 rpm, [FeCl₃]/[H₂O₂] ratio = 0,129 and reaction stoichiometry = 160%) achieved the following final values : COD < 500 mg O₂/L, TPCs < 3 mg/L and turbidity < 60 FTU.
- 5.11. Air and photo-Fenton combination enhance the degradation reaching similar removal percentages that those obtained after using photo-Fenton system with H₂O₂ excess (160% of reaction stoichiometry) or FeCl₃ excess (double dose). In other words, using air leads to reducing chemical agents consumption.
- 5.12. UV lamps with different emission profiles used, (standard Z1, Z2 y Z3) meant no substantial changes in final degradation. Hence, the organic matter degradation depends mainly on UV-lamp power.

- 5.13. Changing the configuration of the photoreactor (distribution of UV lamps, mechanic agitation with turbine, and hermetic seal of the reactor) and increasing its volume to 10 L enhance final degradation of organic matter. Due to the better homogenization of OMW in the reactor and a lower loss of hydroxyl radicals and oxygen molecules generated.
- 5.14. The addition of second UV-lamp in the reactor with 10 L capacity, increased the final OMW organic matter degradation reaching conversion values in terms of TOC equal to 0,88.
6. In post-oxidation steps, final water quality depends on the operations used. In this sense, in general adjusting pH to 6-9 and applying an assisted sedimentation enable to reach final treated water with enough quality to being discharged to waterways according to the Royal Decree 'RD 606/2003' (COD < 500 mg O₂/L, total iron < 3 mg/L, chloride < 2000 mg/L, TPCs < 1 mg/L).
- 6.1. In neutralisation experiments, as the pH value was increased from 6 to 9, the settling velocity of the solid surface (determined in hindered settling zone in absolute value) is higher.
- 6.2. It was observed a minor pH of neutralisation influence in final quality of treated water. (Removal percentages obtained: EC = 66.9±0.3%, turbidity = 98.7±1.1%, COD = 93.4±1.2%, TPCs = 97.3±1.2%, TOC = 59.2±4.1%, TC = 50.9±5.0%, TN = 40.2±0.9%, total iron = 99.9±0.0%, sodium = 96.1±0.8% and chloride = 4.9±6.3). However, when pH of neutralisation value was equal to 9 the total solids content was increased, which implied an increase in turbidity value.
- 6.3. After oxidation and neutralization (at pH 8) steps, iron elimination was enough to reduce toxicity caused by catalyst addition.
- 6.4. In the assisted sedimentation step, maximum removal percentages of organic matter in terms of TOC were 95% (after treatments with 100 mg Bentonite or Floccudex-CS51/L) > 61% (after treatment with 10 mg of Nalco 9913/L) > 52% (after treatment with 50 mg of Smectite/L) > 44% (after treatment with 0,025 mg of Nalco GR-204/L).
- 6.5. After treatments with all the coagulants/flocculants, TPCs elimination percentages were higher than 90%, regardless of coagulants/flocculants concentration used. However, in the case of Nalco flocculants, lower concentrations were needed (aprox. < 6 mg/L).
- 6.6. In all assisted-sedimentation experiments, total iron removal percentages were > 90% but at different concentrations: 50-100 mg/L of Smectite, 0.5-1.0 mg/L of Nalco 9913 and 1.25-6.0 mg/L of Nalco GR-204. In the case of Bentonite and Floccudex Cs-51 any of the tested concentrations were able to reduce 99% of this parameter.

6.7. The best sedimentation rates registered by coagulants/flocculants were 1.48 cm/min and 2.24 cm/min for Bentonite and Floccudex Cs-51, respectively. In both cases, 50 mg/L was used. Nevertheless, in Bentonite case it was needed 1.28 min to start the hindered settling period whereas in case of Floccudex Cs-51 this period was directly started. Furthermore, 845 mL of clarified recovered water was obtained by Bentonite, while 800 mL was recovered by Floccudex-Cs-51.

7. Four complete treatment processes for OMWs treatment were used in this Doctoral Thesis:

- i) UV/FeCl₃/H₂O₂ system (1 UV-lamp) + neutralization at pH = 6 + flocculation (mixture of treated OMWs) + filtration with three fixed-bed filters. The filling of the consecutive filters were commercial sand, commercial sand, and sand plus 2% of activated carbon.
- ii) UV/FeCl₃/H₂O₂ system (1 UV-lamp) + neutralization at pH = 6 + coagulation with Bentonite at 100 mg/L + filtration with three fixed-bed filters. The filling of the consecutive filters were commercial sand, olive stones, and sand plus 2% of activated carbon.
- iii) UV/FeCl₃/H₂O₂ system (1 UV-lamp) + neutralization at pH = 7 + flocculation with Floccudex Cs-51 at 100 mg/L + filtration with one fixed-bed filter filling with commercial sand plus 2% activated carbon.
- iv) UV/FeCl₃/H₂O₂ system (2 UV-lamps) + neutralization at pH = 7 + flocculation with Floccudex Cs-51 at 100 mg/L + filtration with one fixed-bed filter filling with commercial sand plus 2% activated carbon.

As a result of the application of these processes to treat OMWs, it can be concluded the following:

- 7.1. After i), ii) and iv) processes, final treated water was valid for irrigation use (COD_{final} < 1000 mg/L).
- 7.2. The processes i) and ii) have been developed using crude OMWs with intermediate organic load (COD = 7302 and 7983 mg O₂/L, respectively). Using the process i), treated water for irrigation (COD < 1000 mg O₂/L) was obtained after flocculation step, whereas in the process ii), an additional filtration step (using commercial sand) was needed.
- 7.3. The processes iii) and iv) have been developed using crude OMWs with high organic matter load (COD = 16497 mg O₂/L). In these cases, only the process iv) achieved final treated water quality suitable for irrigation use (after one filtration by fixed-bed filter).
- 7.4. After the application of the four processes mentioned above, the final TPCs values obtained without filtration were 7.3, 2.7, 2.7 and 1.4 mg/L, respectively. After only one filtration step by fixed-bed filter the final TPCs values in treated water were < 2.5 mg/L. This value

is the maximum limit value established for treated water discharge into public waterways in Andalusia region according to the Legislative Decree 1/2001, July 20.

- 7.5. In general, OMWs toxicity was increased after chemical oxidation ($LC_{50} = 78-85$) versus values of $LC_{50} = 100$ for crude OMWs. This fact may be due to the generation of toxic organic compounds formed after photo-Fenton reaction or to the high chloride and iron ions in the treated water after catalyst addition. In this sense, assisted sedimentation and filtration reduced the water toxicity to its initial values, not only by the reduction of organic matter but also due to the iron and chloride species removal.

8. ANEXOS

ANEXO I

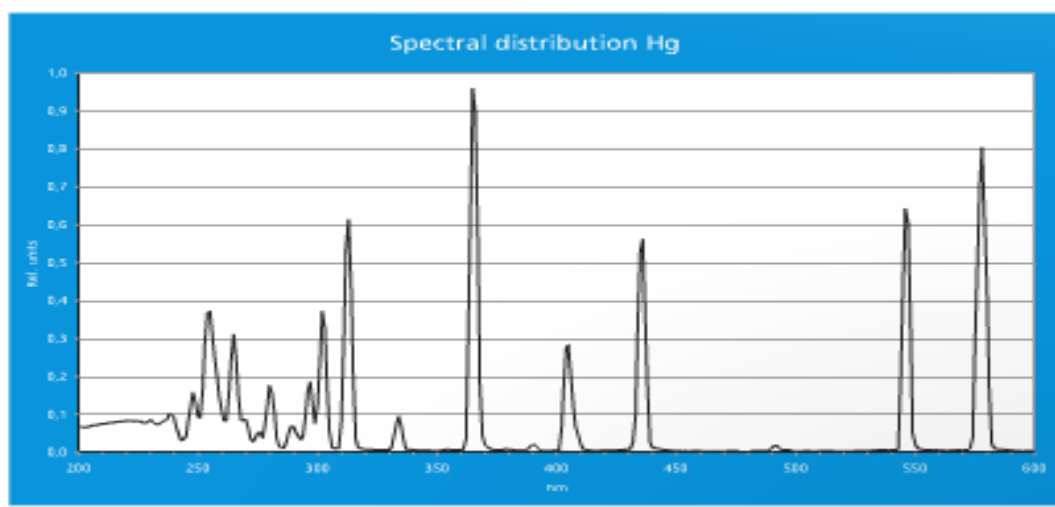


Figura I.1. Perfil de emisión de la lámpara UV tipo estándar usada en el desarrollo experimental.

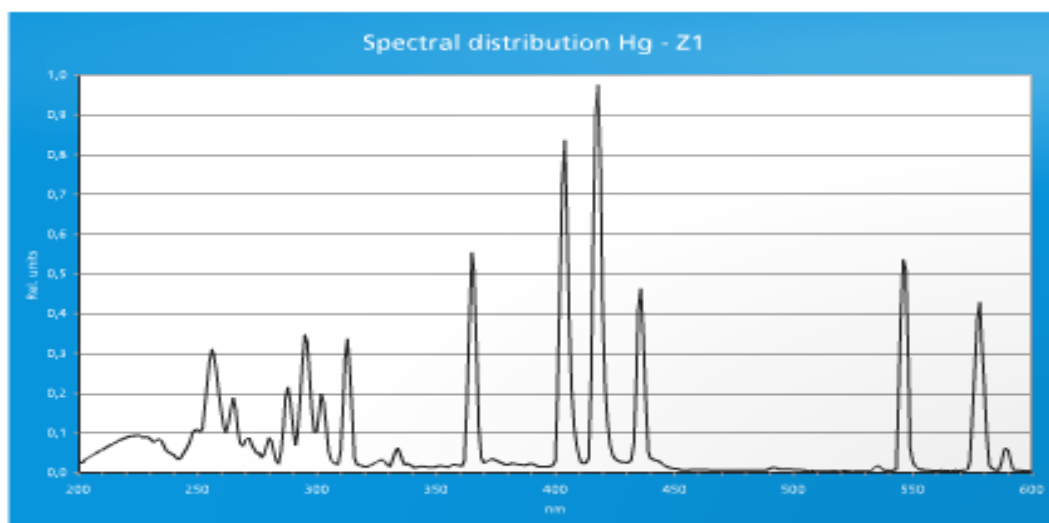


Figura I.2. Perfil de emisión de la lámpara tipo Z1 usada en el desarrollo experimental.

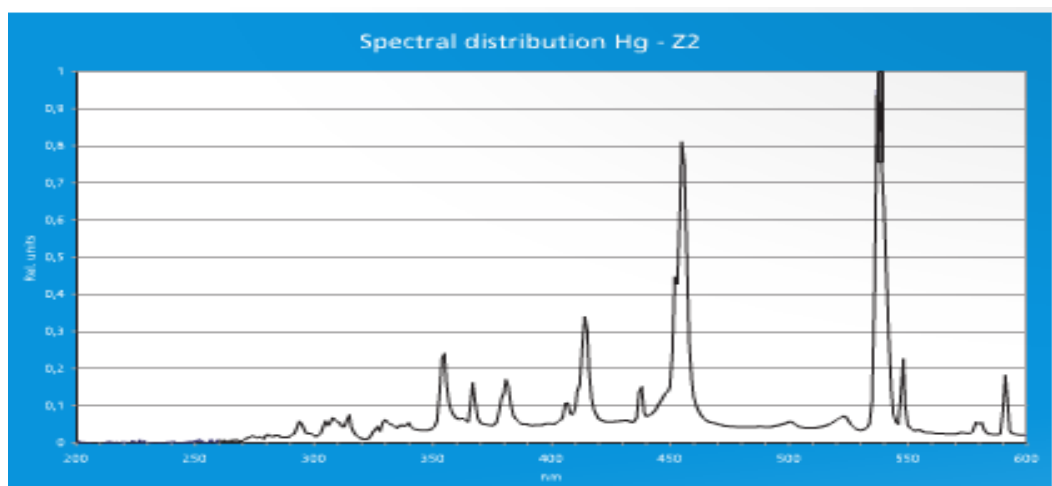


Figura I.3. Perfil de emisión de la lámpara UV tipo Z2 usada en el desarrollo experimental.

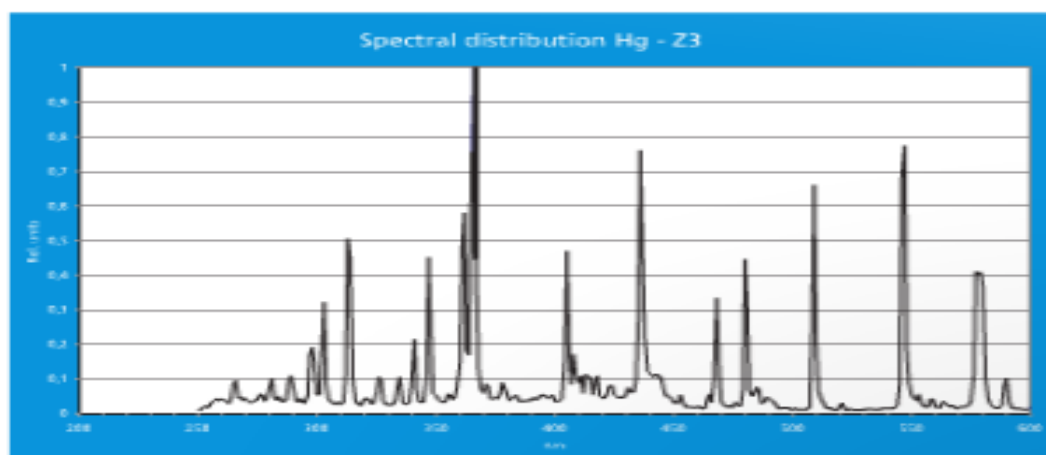


Figura I.4. Perfil de emisión de la lámpara UV tipo Z3 usada en el desarrollo experimental.

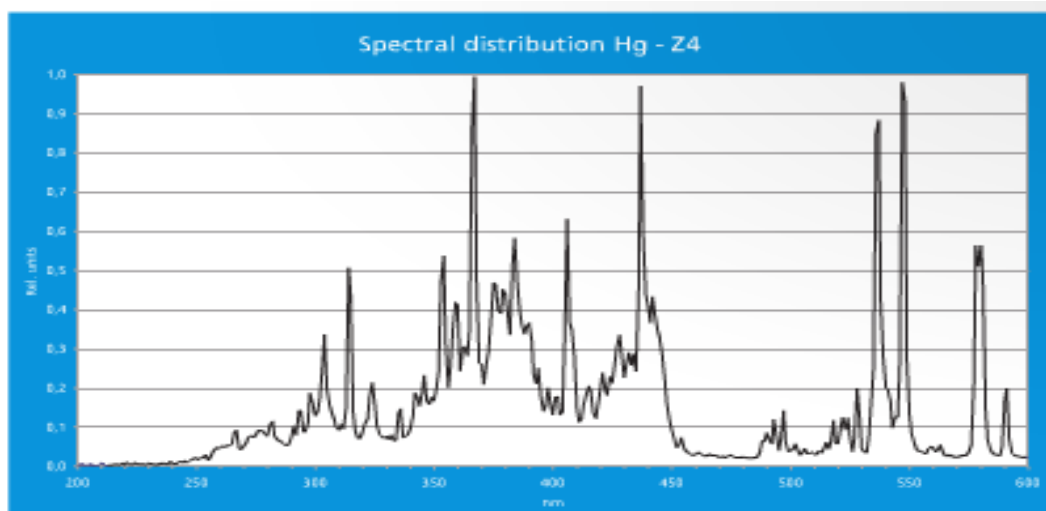


Figura I.5. Perfil de emisión de la lámpara UV tipo Z4 usada en el desarrollo experimental.

ANEXO II

Rectas de calibrado

La representación de los valores de las absorbancias obtenidas a diferentes concentraciones permiten la obtención de las rectas de calibrado. Una vez hechas las representaciones gráficas y aplicando un ajuste por mínimos cuadrados haciendo uso del programa Origin Pro 8.0, se obtienen las ecuación correspondientes a las rectas de calibrado.

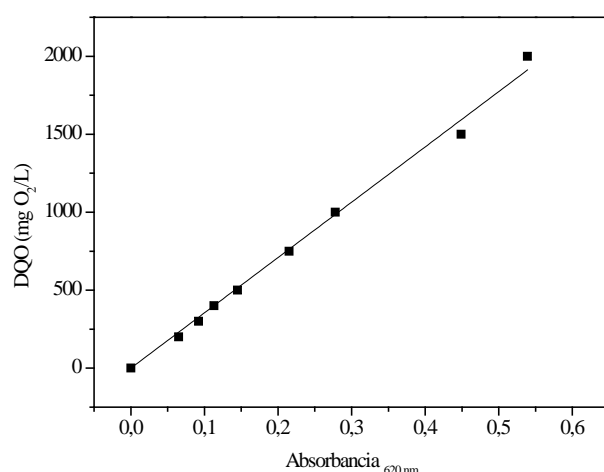


Figura II. 1. Recta de calibrado utilizada en la determinación de la DQO. La ecuación matemática corresponde a la recta es ' $DQO = 3547 \times A_{620}$ ' con $r^2 = 0,997$.

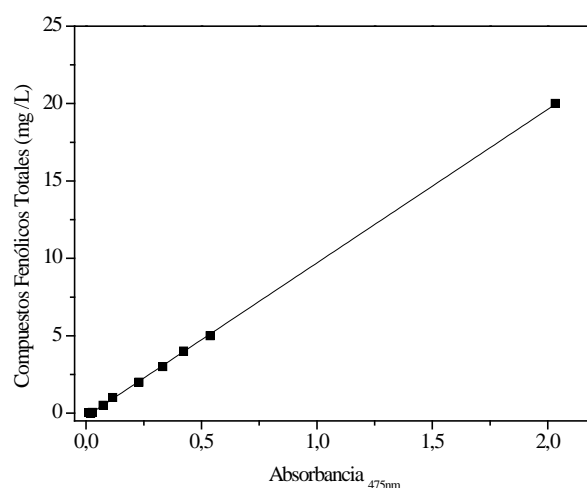
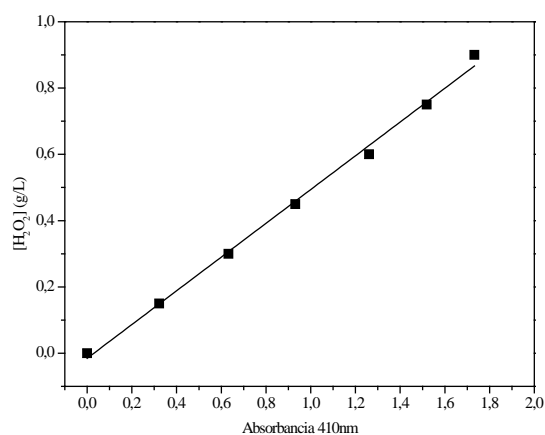
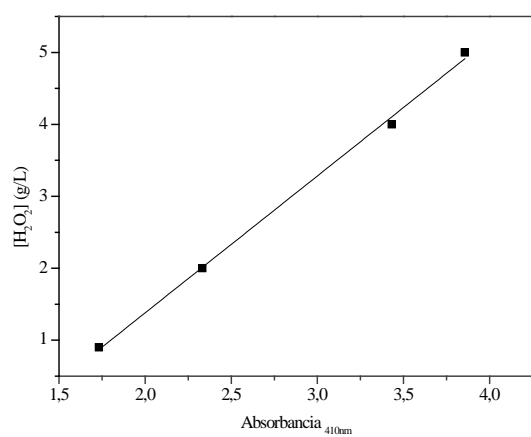


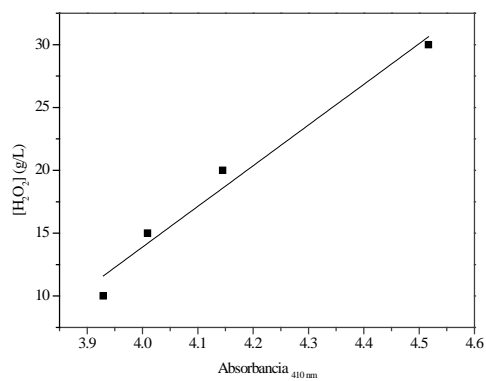
Figura II. 2. Recta de calibrado utilizada en la determinación de los compuestos fenólicos totales. La ecuación matemática corresponde a la recta es ' $CFTs = 9,92 \times A_{475} - 0,216$ ' con $r^2=0,999$.



(a)



(b)



(c)

Figura II. 3. Rectas de calibrados utilizadas en la determinación del peróxido de hidrógeno residual en diferentes rangos de medida. (a) 0-1 g/L; (b) 1-5 g/L y (c) 10-30 g/L. Las ecuaciones matemáticas son: (a) $[H_2O_2] = 0,509 \times A_{410} - 0,015$, $r^2 = 0,995$; (b) $[H_2O_2] = 1,903 \times A_{410} - 2,43$, $r^2 = 0,995$; (c) $[H_2O_2] = 0,509 \times A_{410} - 0,015$, $r^2 = 0,995$.

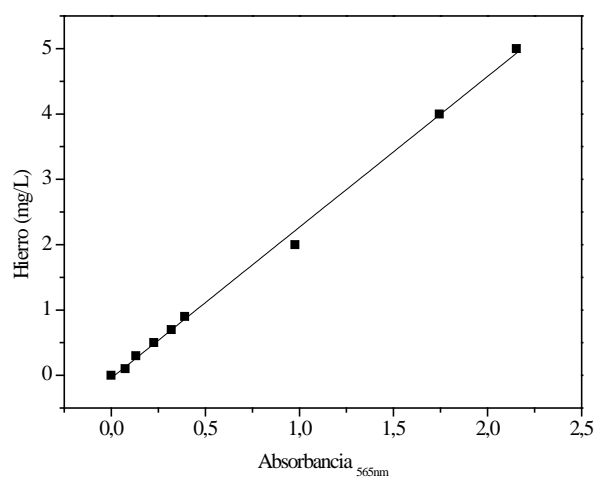


Figura II. 4. Recta de calibrado utilizada en la determinación del hierro total. La ecuación matemática corresponde a la recta es: $[\text{Fe}] = 2,31 \times A_{565} - 0,042$; $r^2 = 0,998$.

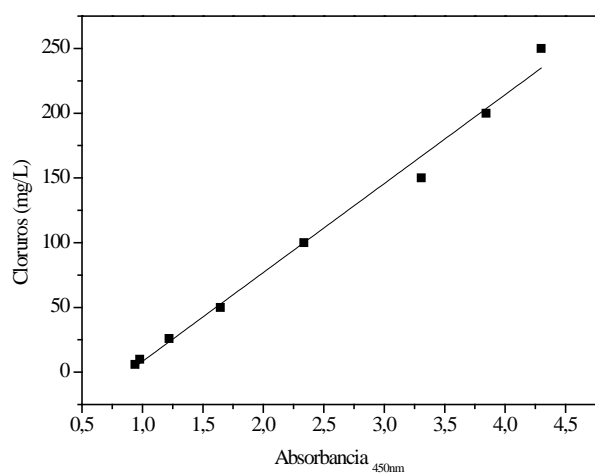


Figura II. 5. Recta de calibrado utilizada en la determinación de cloruros. La ecuación matemática corresponde a la recta es: $[\text{Cl}] = 68,7 \times A_{450} - 60,4$; $r^2 = 0,989$.

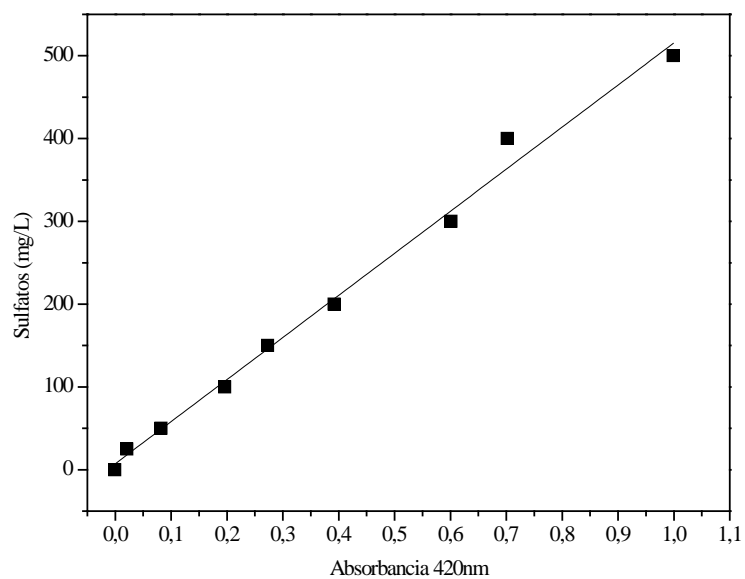


Figura II. 6. Recta de calibrado utilizada en la determinación de sulfatos. La ecuación matemática corresponde a la recta es: $[SO_4] = 508 \times A_{420} + 7,3$; $r^2 = 0,991$.

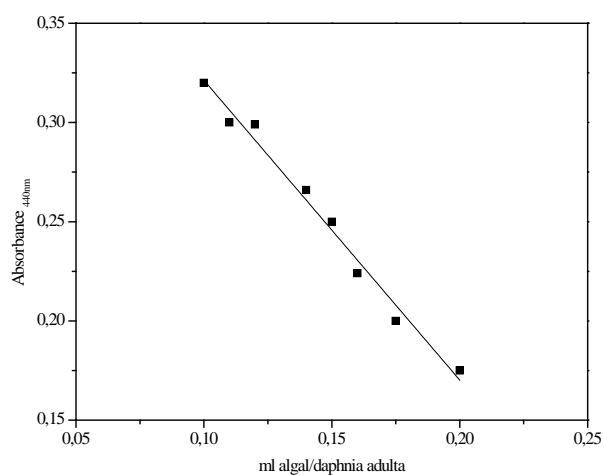


Figura II. 7. Recta de calibrado utilizada para relacionar la concentración de microalgas con *Daphnia magna*. La ecuación matemática corresponde a la recta es: $A_{440} = -1,51 \times \text{mL/alga/daphnia adulta} + 0,472$; $r^2 = 0,983$.

